

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION  
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété  
Intellectuelle  
Bureau international



(43) Date de la publication internationale  
7 février 2002 (07.02.2002)

PCT

(10) Numéro de publication internationale  
WO 02/10269 A2

(51) Classification internationale des brevets<sup>7</sup> : C08K 3/36,  
C08L 9/00, 9/04, 9/06, B60C 1/00

Didier [FR/FR]; Rue Claudius Labrosse, F-63100 Clermont-Ferrand (FR).

(21) Numéro de la demande internationale :  
PCT/EP01/08566

(74) Mandataire : RIBIERE, Joël; Michelin & Cie, Service  
SGD/LG/PI - LAD, F-63040 Clermont-Ferrand Cedex 09  
(FR).

(22) Date de dépôt international : 25 juillet 2001 (25.07.2001)

(81) États désignés (national) : AE, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :  
00/10094 31 juillet 2000 (31.07.2000) FR

(84) États désignés (régional) : brevet ARIPO (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), brevet eurasion (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf CA, MX, US) :  
SOCIÉTÉ DE TECHNOLOGIE MICHELIN [FR/FR];  
23, rue Breschet, F-63000 Clermont-Ferrand Cedex 09  
(FR).

**Publiée :**

— sans rapport de recherche internationale, sera republiée  
dès réception de ce rapport

(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) : MICHE-  
LIN RECHERCHE ET TECHNIQUE S.A. [CH/CH];  
Route Louis-Braille 10 et 12, CH-1763 Granges-Paccot  
(CH).

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abrévia-  
tions, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et  
abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de  
la Gazette du PCT.

(72) Inventeur; et

(75) Inventeur/Déposant (pour US seulement) : VASSEUR,

(54) Title: RUNNING TREAD FOR TYRE

(54) Titre : BANDE DE ROULEMENT POUR PNEUMATIQUE

(57) Abstract: The invention concerns a tyre running tread consisting, at least partly, of a rubber composition based on at least: (i) a diene elastomer; (ii) more than 50 parts by weight for 100 elastomer parts (pee) of an inorganic filler as reinforcing filler; (iii) between 2 and 15 pee of a coupling agent (inorganic filler/diene elastomer); (iv) between 1 and 10 pee of a methylene acceptor; and (v) between 0.5 and 5 pee of a methylene donor. Said running tread has, after mechanical breaking in of the tyre whereto it is destined (auto-accommodation), a rigidity gradient radially increasing from the surface inwards of the running tread. The invention also concerns the use of such a running tread for making or retreading tyres. The invention further concerns tyres comprising said running tread, in particular, for snow or ice (winter tyres).

(57) Abrégé : Bande de roulement de pneumatique formée, au moins en partie, d'une composition de caoutchouc à base d'au moins: -(i) un élastomère diénique; -(ii) plus de 50 pee d'une charge inorganique à titre de charge renforçante; -(iii) entre 2 et 15 pee d'un agent de couplage (charge inorganique/élastomère diénique); -(iv) entre 1 et 10 pee d'un accepteur de méthylène, et -(v) entre 0,5 et 5 pee d'un donneur de méthylène. Cette bande de roulement présente, après un rodage mécanique du pneumatique auquel elle est destinée ("auto-accommodation"), un gradient de rigidité radialement croissant de la surface vers l'intérieur de la bande de roulement. Utilisation d'une telle bande de roulement pour la fabrication ou le rechapeage de pneumatiques. Pneumatiques comportant une bande de roulement conforme à l'invention, en particulier du type neige ou glace (pneumatiques "hiver").

WO 02/10269 A2

**BANDE DE ROULEMENT POUR PNEUMATIQUE**

5

La présente invention est relative aux bandes de roulement des pneumatiques et aux compositions de caoutchouc utilisées pour la fabrication de telles bandes de roulement.

10 Elle se rapporte plus particulièrement aux bandes de roulement des pneumatiques à faible résistance au roulement, renforcées majoritairement de charges inorganiques renforçantes telles que siliceuses ou alumineuses, ces bandes de roulement étant destinées en particulier à des pneumatiques équipant des véhicules tels que motos, voitures de tourisme, camionnettes ou Poids-lourd.

15

Depuis que les économies de carburant et la nécessité de protéger l'environnement sont devenues une priorité, il s'est avéré nécessaire de produire des pneumatiques ayant une résistance au roulement réduite. Ceci a été rendu possible notamment grâce à la découverte de nouvelles compositions de caoutchouc renforcées de charges inorganiques spécifiques  
20 qualifiées de "renforçantes", capables de rivaliser avec le noir de carbone conventionnel du point de vue renforçant, et offrant en outre à ces compositions une faible hystérèse, synonyme d'une plus basse résistance au roulement pour les pneumatiques les comportant.

25

De telles compositions de caoutchouc, comportant des charges inorganiques renforçantes du type siliceuses ou alumineuses, ont par exemple été décrites dans les brevets ou demandes de brevet EP-A-0 501 227 (ou US-A-5.227.425), EP-A-0 735 088 (ou US-A-5.852.099), EP-A-0 810 258 (ou US-A-5.900.449), EP-A-0 881 252, WO99/02590, WO99/02601, WO99/02602, WO99/28376, WO00/05300, WO00/05301.

30

On citera en particulier les documents EP-A-0 501 227, EP-A-0 735 088 ou EP-A-0 881 252 qui divulguent des compositions de caoutchouc diéniqye renforcées de silices précipitées du type hautement dispersibles, de telles compositions permettant de fabriquer des bandes de roulement ayant une résistance au roulement nettement améliorée, sans affecter les autres propriétés en particulier celles d'adhérence, d'endurance et de résistance à l'usure. De telles  
35 compositions ayant un tel excellent compromis de propriétés contradictoires sont également décrites dans les demandes EP-A-0 810 258 et WO99/28376, avec à titre de charges inorganiques renforçantes, des charges alumineuses (alumine ou oxyde-hydroxydes d'aluminium) spécifiques à dispersibilité élevée.

40

Idéalement, une bande de roulement de pneumatique doit obéir à un grand nombre d'exigences techniques, souvent antinomiques, parmi lesquelles une résistance élevée à l'usure, une faible résistance au roulement, une adhérence élevée tant sur sol sec que sur sol mouillé, enneigé ou verglacé, tout en offrant au pneumatique un très bon niveau de comportement routier ("*handling*") sur véhicule automobile, en particulier une poussée de  
45 dérive ("*drift thrust*" ou "*cornering*") élevée.

Pour améliorer le comportement routier, on le sait, une rigidité supérieure de la bande de roulement est souhaitable, cette rigidification de la bande de roulement pouvant être obtenue par exemple en augmentant le taux de charge renforçante ou en incorporant certaines résines renforçantes dans les compositions de caoutchouc constitutives de ces bandes de roulement.

Toutefois, une telle rigidification de la bande de roulement, tout au moins pour sa partie superficielle qui est au contact du sol lors du roulage du pneumatique, pénalise de manière connue, le plus souvent de manière rédhitoire, les propriétés d'adhérence sur un sol mouillé, enneigé ou verglacé.

Pour satisfaire à ces deux exigences contradictoires que sont comportement routier et adhérence, on a essentiellement proposé jusqu'ici d'utiliser des bandes de roulement composites (i.e., hybrides), formées par deux couches radialement superposées ("*cap-base structure*") de rigidités différentes, constituées de deux compositions de caoutchouc de formulations différentes : la couche radialement externe, au contact de la route, est constituée de la composition la plus souple, pour satisfaire aux exigences d'adhérence ; la couche radialement interne est constituée de la composition la plus rigide, pour satisfaire aux exigences de comportement routier.

Une telle solution présente toutefois de nombreux inconvénients:

- tout d'abord, la fabrication d'une bande de roulement composite est par définition plus complexe et donc plus coûteuse que celle d'une bande de roulement conventionnelle, nécessitant en particulier l'emploi de machines complexes de coextrusion;
- lors de la fabrication, après découpe de la bande de roulement aux bonnes dimensions en sortie de boudineuse, il est de surcroît nécessaire de gérer des chutes de matériaux de natures différentes, ce qui augmente encore sensiblement les coûts de production;
- enfin, et ce n'est pas là le moindre inconvénient, une fois usée la partie radialement externe (souple) de la bande de roulement, c'est la partie initialement interne de la bande de roulement qui vient au contact de la route : on retrouve alors, bien entendu, les inconvénients d'une bande de roulement trop rigide, avec des performances non satisfaisantes du point de vue du compromis technique initialement visé.

Or, les Demanderesses ont découvert lors de leurs recherches qu'une composition de caoutchouc spécifique, à base d'un taux élevé de charge inorganique renforçante et d'un système accepteur/donneur de méthylène, permet d'obtenir, grâce à un phénomène inattendu "d'auto-accommodation", une bande de roulement présentant un véritable gradient de rigidité, radialement croissant de la surface vers l'intérieur de la bande de roulement. Ce gradient de rigidité est non seulement obtenu de manière simple et économique, mais encore pérenne, permettant ainsi de maintenir à un très haut niveau le compromis entre adhérence et comportement routier des pneumatiques, tout au long de la durée de vie de ces derniers.

En conséquence, un premier objet de l'invention concerne une bande de roulement de pneumatique formée, au moins en partie, d'une composition de caoutchouc à base d'au moins (pce : parties en poids pour cent parties d'élastomère):

- 3 -

- (i) un élastomère diénique;
- (ii) plus de 50 pce d'une charge inorganique à titre de charge renforçante;
- (iii) entre 2 et 15 pce d'un agent de couplage (charge inorganique/élastomère diénique);
- 5 - (iv) entre 1 et 10 pce d'un accepteur de méthylène, et
- (v) entre 0,5 et 5 pce d'un donneur de méthylène.

L'invention a également pour objet l'utilisation d'une telle bande de roulement pour la fabrication de pneumatiques neufs ou le rechapage des pneumatiques usagés.

La bande de roulement conforme à l'invention est particulièrement adaptée aux pneumatiques destinés à équiper des véhicules de tourisme, véhicules 4x4 (à 4 roues motrices), motos, camionnettes, Poids-lourd.

L'invention a également pour objet ces pneumatiques eux-mêmes lorsqu'ils comportent une bande de roulement conforme à l'invention. Elle concerne en particulier les pneumatiques du type "hiver" destinés aux routes enneigées ou verglacées.

L'invention a aussi pour objet un procédé pour préparer une bande de roulement de pneumatique vulcanisable au soufre, apte à présenter, après un rodage mécanique du pneumatique auquel elle est destinée, un gradient de rigidité radialement croissant de la surface vers l'intérieur de la bande de roulement, ce procédé étant caractérisé en ce qu'il comporte les étapes suivantes:

- 25 - incorporer à un élastomère diénique, dans un mélangeur :
  - plus de 50 pce d'une charge inorganique à titre de charge renforçante;
  - entre 2 et 15 pce d'un agent de couplage (charge inorganique/élastomère diénique);
  - entre 1 et 10 pce d'un accepteur de méthylène,
- 30 - en malaxant thermomécaniquement le tout, en une ou plusieurs fois, jusqu'à atteindre une température maximale comprise entre 130°C et 200°C;
- refroidir l'ensemble à une température inférieure à 100°C;
- incorporer ensuite:
  - entre 0,5 et 5 pce d'un donneur de méthylène,
  - 35 • un système de vulcanisation;
- malaxer le tout jusqu'à une température maximale inférieure à 120°C;
- extruder ou calandrer la composition de caoutchouc ainsi obtenue, sous la forme d'une bande de roulement de pneumatique.

L'invention ainsi que ses avantages seront aisément compris à la lumière de la description et des exemples de réalisation qui suivent, ainsi que de la figure unique relative à ces exemples qui représente, pour différentes bandes de roulement conformes ou non à l'invention, des courbes de variation de rigidité (module M10) en fonction de la profondeur ("e" en mm) dans ces bandes de roulement.

## I. MESURES ET TESTS UTILISES

Les bandes de roulement et compositions de caoutchouc constitutives de ces bandes de roulement sont caractérisées, avant et après cuisson, comme indiqué ci-après.

### I-1. Plasticité Mooney

On utilise un consistomètre oscillant tel que décrit dans la norme française NF T 43-005 (Novembre 1980). La mesure de plasticité Mooney se fait selon le principe suivant : la composition à l'état cru (i.e., avant cuisson) est moulée dans une enceinte cylindrique chauffée à 100°C. Après une minute de préchauffage, le rotor tourne au sein de l'éprouvette à 2 tours/minute et on mesure le couple utile pour entretenir ce mouvement après 4 minutes de rotation. La plasticité Mooney (ML 1+4) est exprimée en "unité Mooney" (UM, avec 1 UM = 0,83 Newton.mètre).

### I-2. Temps de grillage

Les mesures sont effectuées à 130°C, conformément à la norme française NF T 43-005. L'évolution de l'indice consistométrique en fonction du temps permet de déterminer le temps de grillage des compositions de caoutchouc, apprécié conformément à la norme précitée par le paramètre T5 (cas d'une grand rotor), exprimé en minutes, et défini comme étant le temps nécessaire pour obtenir une augmentation de l'indice consistométrique (exprimée en UM) de 5 unités au dessus de la valeur minimale mesurée pour cet indice.

### I-3. Essais de traction

Ces essais de traction permettent de déterminer les contraintes d'élasticité et les propriétés à la rupture. Sauf indication différente, ils sont effectués conformément à la norme française NF T 46-002 de septembre 1988. On mesure en seconde elongation (i.e., après un cycle d'accommodation au taux d'extension prévu pour la mesure elle-même) les modules sécants nominaux (ou contraintes apparentes, en MPa) à 10% d'allongement (notés M10), 100% d'allongement (notés M100) et 300% d'allongement (notés M300).

On mesure aussi le module sécant nominal à 10% d'allongement, après une accommodation de 15% (i.e., une extension à 15% suivie d'un relâchement à 0%) et non plus de 10% comme ci-dessus pour le module M10. Ce module dit "accommodé" est noté M10<sub>Ac</sub>. Les contraintes à la rupture (en MPa) et les allongements à la rupture (en %) sont également mesurés. Toutes ces mesures de traction sont effectuées dans les conditions normales de température (23±2°C) et d'hygrométrie (50±5% d'humidité relative), selon la norme française NF T 40-101 (décembre 1979).

### I-4. Dureté Shore A

La dureté Shore A des compositions après cuisson est appréciée conformément à la norme ASTM D 2240-86.

### I-5. Propriétés dynamiques

Les propriétés dynamiques  $\Delta G^*$  et  $\tan(\delta)_{\max}$  sont mesurées sur un viscoanalyseur (Metravib VA4000), selon la norme ASTM D5992-96. On enregistre la réponse d'un échantillon de composition vulcanisée (éprouvette cylindrique de 4 mm d'épaisseur et de 400 mm<sup>2</sup> de section), soumis à une sollicitation sinusoïdale en cisaillement simple alterné, à la fréquence de 10Hz, dans les conditions normales de température (23°C) selon la norme ASTM D1349 - 99. On effectue un balayage en amplitude de déformation de 0,1% à 50% (cycle aller), puis de 50% à 1% (cycle retour). Les résultats exploités sont le module complexe de cisaillement dynamique ( $G^*$ ) et le facteur de perte  $\tan(\delta)$ . Pour le cycle retour, on indique la valeur maximale de  $\tan(\delta)$  observée ( $\tan(\delta)_{\max}$ ), ainsi que l'écart de module complexe ( $\Delta G^*$ ) entre les valeurs à 0,15% et à 50% de déformation (effet Payne).

### I-6. Tests sur pneumatiques

#### A) Dureté Shore A:

Elle est mesurée à la surface externe de la bande de roulement, celle au contact du sol, conformément à la norme précitée ASTM D 2240-86.

#### B) Poussée de dérive:

Chaque pneumatique testé est monté sur une roue de dimension adaptée et gonflé à 2,2 bars. On le fait rouler à une vitesse constante de 80 km/h sur une machine automatique appropriée (machine type "sol-plan" commercialisée par la société MTS). On fait varier la charge notée "Z", sous un angle de dérive de 1 degré, et on mesure de manière connue la rigidité ou poussée de dérive notée "D" (corrigée de la poussée à dérive nulle), en enregistrant à l'aide de capteurs l'effort transversal sur la roue en fonction de cette charge Z. La poussée de dérive indiquée dans les tableaux est la pente à l'origine de la courbe D(Z).

#### C) Accommodation ou rodage mécanique:

Certaines des caractéristiques des pneumatiques testés peuvent être mesurées tant sur pneumatiques neufs (c'est-à-dire à l'état initial, avant tout roulage) que sur des pneumatiques ayant subi une "accommodation" mécanique de leurs bandes de roulement.

Par accommodation mécanique, on doit entendre ici un simple rodage du pneumatique par lequel sa bande de roulement est mise en contact avec le sol au cours d'un roulage, c'est-à-dire en conditions de travail, pendant quelques dizaines de secondes ou quelques minutes au plus. Cette opération de rodage peut être conduite sur une machine de roulage automatique ou directement sur un véhicule automobile, et réalisée de différentes manières, par exemple par un simple roulage en ligne droite de quelques dizaines ou centaines de mètres, par un freinage longitudinal ou encore par une mise en dérive du pneumatique (virages), l'essentiel étant de commencer à faire "travailler" la bande de roulement dans des conditions d'usage normales.

Pour les besoins des tests pneumatiques qui suivent, l'accommodation mécanique est réalisée, sauf indication différente dans la suite du texte, par un rodage dit "standard" consistant en un simple roulage en ligne droite sur une longueur de 400 mètres à une vitesse de 60 km/h, sur un véhicule automobile déterminé, sans dérive ni carrossage imposé au pneumatique, suivi d'un freinage longitudinal modéré (distance de freinage de 30 à 40 mètres) pour stopper le véhicule. Ce "rodage standard" est en outre réalisé sous des conditions normales de pression (celles préconisées par le constructeur du véhicule utilisé) et de charge (1 seule personne à bord du véhicule).

#### 10 D) Freinage sur sol humide:

Les pneumatiques sont montés sur un véhicule automobile équipé d'un système de freinage ABS et on mesure la distance nécessaire pour passer de 40 km/h à 10 km/h lors d'un freinage brutal sur un sol arrosé (béton bitumineux). Une valeur supérieure à celle du témoin, arbitrairement fixée à 100, indique un résultat amélioré c'est-à-dire une distance de freinage plus courte.

#### E) Adhérence sur sol humide:

Pour apprécier les performances d'adhérence sur sol humide, on analyse le comportement des pneumatiques montés sur un véhicule automobile déterminé parcourant un circuit fortement virageux et arrosé de manière à maintenir le sol humide, sous des conditions de vitesse limite.

On mesure d'une part le temps minimal nécessaire pour parcourir la totalité du circuit ; une valeur inférieure à celle du témoin, arbitrairement fixée à 100, indique un résultat amélioré c'est-à-dire un temps de parcours plus court.

Le pilote du véhicule, professionnel, attribue d'autre part une note globale, subjective, de comportement routier du véhicule - et donc des pneumatiques - sur ce circuit virageux arrosé; une note supérieure à celle du témoin, arbitrairement fixée à 100, indique un comportement global amélioré.

## II. CONDITIONS DE REALISATION DE L'INVENTION

Les bandes de roulement selon l'invention sont formées au moins en partie d'une composition de caoutchouc à base d'au moins : (i) un (au moins un) élastomère diénique; (ii) une quantité minimale (plus de 50 ce) d'une (au moins une) charge inorganique à titre de charge renforçante; (iii) un (au moins un) agent de couplage (entre 2 et 15 pce) assurant la liaison entre la charge inorganique renforçante et cet élastomère diénique; (iv) un (au moins un) accepteur (entre 1 et 10 pce) et (v) un (au moins un) donneur de méthylène (entre 0,5 et 5 pce).

Bien entendu, par l'expression composition "à base de", il faut entendre une composition comportant le mélange et/ou le produit de réaction *in situ* des différents constituants utilisés,

certaines de ces constituants de base (par exemple l'agent de couplage, l'accepteur et le donneur de méthylène) étant susceptibles de, ou destinés à réagir entre eux, au moins en partie, lors des différentes phases de fabrication des bandes de roulement, en particulier au cours de leur vulcanisation (cuisson).

## II-1. Elastomère diénique

Par élastomère ou caoutchouc "diénique", on entend de manière générale un élastomère issu au moins en partie (i.e. un homopolymère ou un copolymère) de monomères diènes (monomères porteurs de deux doubles liaisons carbone-carbone, conjuguées ou non). Par élastomère diénique "essentiellement insaturé", on entend ici un élastomère diénique issu au moins en partie de monomères diènes conjugués, ayant un taux de motifs ou unités d'origine diénique (diènes conjugués) qui est supérieur à 15% (% en moles). C'est ainsi, par exemple, que des élastomères diéniques tels que les caoutchoucs butyle ou les copolymères de diènes et d' $\alpha$ -oléfines type EPDM n'entrent pas dans cette définition et peuvent être qualifiés au contraire d'élastomères diéniques "essentiellement saturés" (taux de motifs d'origine diénique faible ou très faible, toujours inférieur à 15%). Dans la catégorie des élastomères diéniques "essentiellement insaturés", on entend en particulier par élastomère diénique "fortement insaturé" un élastomère diénique ayant un taux de motifs d'origine diénique (diènes conjugués) qui est supérieur à 50%.

Ces définitions générales étant données, l'homme du métier du pneumatique comprendra que la présente invention est en premier lieu mise en œuvre avec des élastomères diéniques fortement insaturés, en particulier avec :

- (a) - tout homopolymère obtenu par polymérisation d'un monomère diène conjugué ayant de 4 à 12 atomes de carbone;
- (b) - tout copolymère obtenu par copolymérisation d'un ou plusieurs diènes conjugués entre eux ou avec un ou plusieurs composés vinyle aromatique ayant de 8 à 20 atomes de carbone.

A titre de diènes conjugués conviennent notamment le butadiène-1,3, le 2-méthyl-1,3-butadiène, les 2,3-di-alkyl( $C_1$ - $C_5$ )-1,3-butadiènes tels que par exemple le 2,3-diméthyl-1,3-butadiène, le 2,3-diéthyl-1,3-butadiène, le 2-méthyl-3-éthyl-1,3-butadiène, le 2-méthyl-3-isopropyl-1,3-butadiène, un aryl-1,3-butadiène, le 1,3-pentadiène, le 2,4-hexadiène. A titre de composés vinyle-aromatiques conviennent par exemple le styrène, l'ortho-, méta-, para-méthylstyrène, le mélange commercial "vinyle-toluène", le para-tertiobutylstyrène, les méthoxystyrènes, les chlorostyrènes, le vinylméthylène, le divinylbenzène, le vinylnaphtalène.

Les copolymères peuvent contenir entre 99% et 20% en poids d'unités diéniques et entre 1% et 80% en poids d'unités vinyle-aromatiques. Les élastomères peuvent avoir toute microstructure qui est fonction des conditions de polymérisation utilisées, notamment de la présence ou non d'un agent modifiant et/ou randomisant et des quantités d'agent modifiant et/ou randomisant employées. Les élastomères peuvent être par exemple à blocs, statistiques, séquencés, microséquencés, et être préparés en dispersion ou en solution ; ils peuvent être



couplés et/ou étoilés ou encore fonctionnalisés avec un agent de couplage et/ou d'étoilage ou de fonctionnalisation.

A titre préférentiel conviennent les polybutadiènes et en particulier ceux ayant une teneur en unités -1,2 comprise entre 4% et 80% ou ceux ayant une teneur en cis-1,4 supérieure à 80%, les polyisoprènes, les copolymères de butadiène-styrène et en particulier ceux ayant une teneur en styrène comprise entre 5% et 50% en poids et plus particulièrement entre 20% et 40%, une teneur en liaisons -1,2 de la partie butadiénique comprise entre 4% et 65%, une teneur en liaisons trans-1,4 comprise entre 20% et 80%, les copolymères de butadiène-isoprène et notamment ceux ayant une teneur en isoprène comprise entre 5% et 90% en poids et une température de transition vitreuse ("Tg" - mesurée selon norme ASTM D3418-82) de -40°C à -80°C, les copolymères isoprène-styrène et notamment ceux ayant une teneur en styrène comprise entre 5% et 50% en poids et une Tg comprise entre -25°C et -50°C. Dans le cas des copolymères de butadiène-styrène-isoprène conviennent notamment ceux ayant une teneur en styrène comprise entre 5% et 50% en poids et plus particulièrement comprise entre 10% et 40%, une teneur en isoprène comprise entre 15% et 60% en poids et plus particulièrement entre 20% et 50%, une teneur en butadiène comprise entre 5% et 50% en poids et plus particulièrement comprise entre 20% et 40%, une teneur en unités -1,2 de la partie butadiénique comprise entre 4% et 85%, une teneur en unités trans -1,4 de la partie butadiénique comprise entre 6% et 80%, une teneur en unités -1,2 plus -3,4 de la partie isoprénique comprise entre 5% et 70% et une teneur en unités trans -1,4 de la partie isoprénique comprise entre 10% et 50%, et plus généralement tout copolymère butadiène-styrène-isoprène ayant une Tg comprise entre -20°C et -70°C.

En résumé, de manière particulièrement préférentielle, l'élastomère diénique de la composition conforme à l'invention est choisi dans le groupe des élastomères diéniques fortement insaturés constitué par les polybutadiènes (BR), les polyisoprènes de synthèse (IR), le caoutchouc naturel (NR), les copolymères de butadiène, les copolymères d'isoprène et les mélanges de ces élastomères.

De tels copolymères sont plus préférentiellement choisis dans le groupe constitué par les copolymères de butadiène-styrène (SBR), les copolymères d'isoprène-butadiène (BIR), les copolymères d'isoprène-styrène (SIR), les copolymères d'isoprène-butadiène-styrène (SBIR) et les mélanges de tels copolymères.

La bande de roulement conforme à l'invention est préférentiellement destinée à un pneumatique pour véhicule tourisme. Dans un tel cas, l'élastomère diénique est de préférence un copolymère SBR, en particulier un SBR préparé en solution, utilisé de préférence en mélange avec un polybutadiène ; plus préférentiellement, le SBR a une teneur en styrène comprise entre 20% et 30% en poids, une teneur en liaisons vinyliques de la partie butadiénique comprise entre 15% et 65%, une teneur en liaisons trans-1,4 comprise entre 15% et 75% et une Tg comprise entre -20°C et -55°C, et le polybutadiène possède plus de 90% de liaisons cis-1,4.

Les compositions des bandes de roulement de l'invention peuvent contenir un seul élastomère diénique ou un mélange de plusieurs élastomères diéniques, le ou les élastomères diéniques

pouvant être utilisés en association avec tout type d'élastomère synthétique autre que diénique, voire avec des polymères autres que des élastomères, par exemple des polymères thermoplastiques.

## 5 II-2. Charge inorganique renforçante

Par "charge inorganique renforçante", doit être entendu ici toute charge inorganique ou minérale, quelles que soient sa couleur et son origine (naturelle ou de synthèse), encore appelée charge "blanche" ou parfois charge "claire" par opposition au noir de carbone, capable de renforcer à elle seule, sans autre moyen qu'un agent de couplage intermédiaire, une composition de caoutchouc destinée à la fabrication d'une bande de roulement de pneumatiques, en d'autres termes apte à remplacer, dans sa fonction de renforcement, un noir de carbone conventionnel de grade pneumatique (pour bande de roulement).

- 15 Préférentiellement, la charge inorganique renforçante est une charge du type siliceuse ou alumineuse, ou un mélange de ces deux types de charges.

La silice ( $\text{SiO}_2$ ) utilisée peut être toute silice renforçante connue de l'homme du métier, notamment toute silice précipitée ou pyrogénée présentant une surface BET ainsi qu'une surface spécifique CTAB toutes deux inférieures à  $450 \text{ m}^2/\text{g}$ , de préférence de 30 à  $400 \text{ m}^2/\text{g}$ . Les silices précipitées hautement dispersibles (dites "HD") sont préférées, en particulier lorsque l'invention est mise en œuvre pour la fabrication de pneumatiques présentant une faible résistance au roulement ; par silice hautement dispersible, on entend de manière connue toute silice ayant une aptitude importante à la désagglomération et à la dispersion dans une matrice élastomérique, observable de manière connue par microscopie électronique ou optique, sur coupes fines. Comme exemples non limitatifs de telles silices hautement dispersibles préférentielles, on peut citer les silices BV3380 et Ultrasil 7000 de la société Degussa, les silices Zeosil 1165 MP et 1115 MP de la société Rhodia, la silice Hi-Sil 2000 de la société PPG, les silices Zeopol 8715 ou 8745 de la Société Huber, des silices précipitées traitées telles que par exemple les silices "dopées" à l'aluminium décrites dans la demande EP-A-0 735 088.

L'alumine ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) renforçante utilisée préférentiellement est une alumine hautement dispersible ayant une surface BET allant de 30 à  $400 \text{ m}^2/\text{g}$ , plus préférentiellement entre 60 et  $250 \text{ m}^2/\text{g}$ , une taille moyenne de particules au plus égale à 500 nm, plus préférentiellement au plus égale à 200 nm, telle que décrite dans la demande EP-A-0 810 258 précitée. Comme exemples non limitatifs de telles aluminés renforçantes, on peut citer notamment les aluminés A125 ou CR125 (société Bałkowski), APA-100RDX (société Condéa), Aluminoxid C (société Degussa) ou AKP-G015 (Sumitomo Chemicals). On peut aussi mettre en œuvre l'invention en utilisant comme charge inorganique renforçante les (oxyde-)hydroxydes d'aluminium spécifiques tels que décrits dans la demande WO99/28376 précitée.

L'état physique sous lequel se présente la charge inorganique renforçante est indifférent, que ce soit sous forme de poudre, de micropertes, de granules, de billes ou toute autre forme densifiée appropriée.

- 10 -

Bien entendu on entend également par charge inorganique renforçante des mélanges de différentes charges inorganiques renforçantes, en particulier de charges siliceuses et/ou alumineuses hautement dispersibles telles que décrites ci-dessus.

- 5 Lorsque les bandes de roulement de l'invention sont destinées à des pneumatiques à faible résistance au roulement, la charge inorganique renforçante utilisée, en particulier s'il s'agit de silice, a de préférence une surface BET comprise entre 60 et 250 m<sup>2</sup>/g, plus préférentiellement comprise entre 80 et 230 m<sup>2</sup>/g.
- 10 La charge inorganique utilisée à titre de charge renforçante doit être présente à un taux supérieur à 50 pce, ce qui est une des caractéristiques essentielles de l'invention. Cette charge inorganique renforçante peut constituer la totalité ou la majorité de la charge renforçante totale, dans ce dernier cas associée par exemple à une quantité minoritaire de noir de carbone.
- 15 De manière préférentielle, le taux de charge inorganique renforçante est compris entre 60 et 120 pce, plus préférentiellement encore compris dans un domaine allant de 70 à 100 pce environ, notamment lorsque la bande de roulement est destinée à un pneumatique tourisme. L'homme du métier comprendra aisément que l'optimum sera différent selon la nature de la charge inorganique renforçante utilisée et selon le type de pneumatique concerné, par
- 20 exemple pneumatique pour moto, pour véhicule de tourisme ou encore pour véhicule utilitaire tel que camionnette ou Poids lourd.

- De préférence, dans la bande de roulement conforme à l'invention, la charge inorganique renforçante constitue plus de 80% en poids de la charge renforçante totale, plus
- 25 préférentiellement plus de 90% en poids (voire la totalité) de cette charge renforçante totale.

- On pourra toutefois, sans affecter de manière notable l'effet technique visé, utiliser une faible quantité de noir de carbone, de préférence inférieure à 20%, plus préférentiellement encore inférieure à 10% en poids par rapport à la quantité de charge renforçante totale.
- 30

- Le noir de carbone, s'il est utilisé, est de préférence présent à un taux compris entre 2 et 15 pce, plus préférentiellement entre 4 et 12 pce. Il est notamment utilisable comme simple agent de pigmentation noir, ou encore pour protéger la bande de roulement de différentes sources de vieillissement atmosphérique tel que ozone, oxydation, rayonnement UV. On sait
- 35 d'autre part que certains additifs de caoutchouterie, en particulier certains agents de couplage, sont disponibles sous une forme supportée par du noir de carbone, l'utilisation de tels additifs impliquant donc l'incorporation, en faible proportion, de noir de carbone. Comme noirs de carbone conviennent tous les noirs de carbone, notamment les noirs du type HAF, ISAF, SAF, conventionnellement utilisés dans les pneumatiques et particulièrement dans les bandes
- 40 de roulement de ces pneumatiques ; à titre d'exemples non limitatifs de tels noirs, on peut citer les noirs N115, N134, N234, N339, N347, N375.

- Dans le présent exposé, la surface spécifique "BET" est déterminée de manière connue, selon la méthode de Brunauer-Emmett-Teller décrite dans "The Journal of the American Chemical
- 45 Society", vol. 60, page 309, février 1938 et correspondant à la norme française NF T 45-007

(novembre 1987) ; la surface spécifique CTAB est la surface externe déterminée selon cette même norme NF T 45-007.

Enfin, à titre de charge équivalente d'une telle charge inorganique renforçante, pourrait être utilisée une charge renforçante du type organique, notamment un noir de carbone, recouvert au moins en partie d'une couche inorganique (par exemple, une couche de silice), nécessitant quant à elle l'utilisation d'un agent de couplage pour assurer la liaison avec l'élastomère.

### II-3. Agent de couplage

De manière connue, en présence d'une charge inorganique renforçante, il est nécessaire d'utiliser un agent de couplage, encore appelé agent de liaison, qui a pour fonction d'assurer la connexion ou liaison entre la surface des particules de cette charge inorganique et l'élastomère diénique, tout en facilitant la dispersion de cette charge inorganique au sein de la matrice élastomérique au cours du malaxage thermomécanique.

Par agent de "couplage" (charge inorganique/élastomère), on rappelle que doit être entendu un agent apte à établir une connexion suffisante, de nature chimique et/ou physique, entre la charge inorganique et l'élastomère ; un tel agent de couplage, par conséquent au moins bifonctionnel, a par exemple comme formule générale simplifiée "Y-T-X", dans laquelle:

- Y représente un groupe fonctionnel (fonction "Y") qui est capable de se lier physiquement et/ou chimiquement à la charge inorganique, une telle liaison pouvant être établie, par exemple, entre un atome de silicium de l'agent de couplage et les groupes hydroxyle (OH) de surface de la charge inorganique (par exemple les silanols de surface lorsqu'il s'agit de silice);
- X représente un groupe fonctionnel (fonction "X") capable de se lier physiquement et/ou chimiquement à l'élastomère diénique, par exemple par l'intermédiaire d'un atome de soufre;
- T représente un groupe organique divalent permettant de relier Y et X.

Les agents de couplage ne doivent en particulier pas être confondus avec de simples agents de recouvrement de charge inorganique qui de manière connue peuvent comporter la fonction Y active vis-à-vis de la charge inorganique mais sont dépourvus de la fonction X active vis-à-vis de l'élastomère.

Des agents de couplage (silice/élastomère diénique), d'efficacité variable, ont été décrits dans un très grand nombre de documents et sont bien connus de l'homme du métier. On peut utiliser tout agent de couplage connu susceptible d'assurer efficacement, dans les compositions de caoutchouc diénique utilisables pour la fabrication de bandes de roulement de pneumatiques, la liaison entre une charge inorganique renforçante telle que silice et un élastomère diénique, en particulier des organosilanes ou des polyorganosiloxanes polyfonctionnels porteurs des fonctions X et Y ci-dessus.

On utilise notamment des silanes polysulfurés, dits "symétriques" ou "asymétriques" selon leur structure particulière, tels que décrits par exemple dans les brevets ou demandes de

- 12 -

brevet FR 2 149 339, FR 2 206 330, US 3 842 111, US 3 873 489, US 3 978 103, US 3 997 581, US 4 002 594, US 4 072 701, US 4 129 585, US 5 580 919, US 5 583 245, US 5 650 457, US 5 663 358, US 5 663 395, US 5 663 396, US 5 674 932, US 5 675 014, US 5 684 171, US 5 684 172, US 5 696 197, US 5 708 053, US 5 892 085, EP 1 043 357.

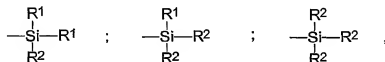
Conviennent en particulier pour la mise en œuvre de l'invention, sans que la définition ci-après soit limitative, des silanes polysulfurés dits "symétriques" répondant à la formule générale (I) suivante:

(I)  $Z - A - S_n - A - Z$ , dans laquelle:

- n est un entier de 2 à 8 (de préférence de 2 à 5);

- A est un radical hydrocarboné divalent (de préférence des groupements alkylène en  $C_1-C_{13}$  ou des groupements arylène en  $C_6-C_{12}$ , plus particulièrement des alkylènes en  $C_1-C_{10}$ , notamment en  $C_1-C_4$  en particulier le propylène);

- Z répond à l'une des formules ci-après:



dans lesquelles:

- les radicaux  $R^1$ , substitués ou non substitués, identiques ou différents entre eux, représentent un groupe alkyle en  $C_1-C_{18}$ , cycloalkyle en  $C_5-C_{18}$  ou aryle en  $C_6-C_{18}$  (de préférence des groupes alkyle en  $C_1-C_6$ , cyclohexyle ou phényle, notamment des groupes alkyle en  $C_1-C_4$ , plus particulièrement le méthyle et/ou l'éthyle).

- les radicaux  $R^2$ , substitués ou non substitués, identiques ou différents entre eux, représentent un groupe alkoxy en  $C_1-C_{18}$  ou cycloalkoxy en  $C_5-C_{18}$  (de préférence un groupe choisi parmi alkoxy en  $C_1-C_8$  et cycloalkoxy en  $C_5-C_8$ , plus préférentiellement encore un groupe choisi parmi alkoxy en  $C_1-C_4$ , en particulier méthoxy et éthoxy).

Dans le cas d'un mélange d'alkoxysilanes polysulfurés répondant à la formule (I) ci-dessus, notamment des mélanges usuels disponibles commercialement, la valeur moyenne des "n" est un nombre fractionnaire de préférence compris entre 2 et 5, plus préférentiellement proche de 4. Mais l'invention peut être aussi avantageusement mise en œuvre par exemple avec des alkoxysilanes disulfurés ( $n = 2$ ).

A titre d'exemples de silanes polysulfurés, on citera plus particulièrement les polysulfures (notamment disulfures, trisulfures ou tétrasulfures) de bis-(alkoxy)( $C_1-C_4$ )-alkyl( $C_1-C_4$ )silyl-alkyl( $C_1-C_4$ ), comme par exemple les polysulfures de bis(3-triméthoxysilylpropyl) ou de bis(3-triéthoxysilylpropyl). Parmi ces composés, on utilise en particulier le tétrasulfure de

bis(3-tri-éthoxysilylpropyl), en abrégé TESPT, de formule  $[(C_2H_5O)_3Si(CH_2)_3S_2]_2$  ou le disulfure de bis-(triéthoxysilylpropyle), en abrégé TESPd, de formule  $[(C_2H_5O)_3Si(CH_2)_3S]_2$ .

Le TESPd est commercialisé par exemple par la société Degussa sous la dénomination Si75 (sous forme d'un mélange de disulfure - à 75% en poids - et de polysulfures), ou encore par la société Witco sous la dénomination Silquest A1589. Le TESPT est commercialisé par exemple par la société Degussa sous la dénomination Si69 (ou XS0S lorsqu'il est supporté à 50% en poids sur du noir de carbone), ou encore par la société Osi Specialties sous la dénomination Silquest A1289 (dans les deux cas, mélange commercial de polysulfures avec une valeur moyenne pour n qui est proche de 4).

A titre d'exemples d'agents de couplage autres que les alkoxy-silanes polysulfurés précités, on citera notamment des polyorganosiloxanes bifonctionnels tels que décrits par exemple dans la demande WO99/02602 précitée.

Dans les bandes de roulement conformes à l'invention, la teneur en agent de couplage est préférentiellement comprise entre 4 et 12 pce, plus préférentiellement entre 3 et 8 pce. Mais il est en général souhaitable d'en utiliser le moins possible.

Par rapport au poids de charge inorganique renforçante, le taux d'agent de couplage représente de préférence entre 0,5 et 15% en poids par rapport à la quantité de charge inorganique renforçante. Plus préférentiellement, dans le cas des bandes de roulement de pneumatiques pour véhicules tourisme, l'agent de couplage est présent à un taux inférieur à 12%, voire même inférieur à 10% en poids par rapport à cette quantité de charge inorganique renforçante.

L'alkoxy-silane polysulfuré pourrait être préalablement greffé (via la fonction "X") sur l'élastomère diénique de la composition de l'invention, l'élastomère ainsi fonctionnalisé ou "précouplé" comportant alors la fonction "Y" libre pour la charge inorganique renforçante. L'alkoxy-silane polysulfuré pourrait également être préalablement greffé (via la fonction "Y") sur la charge inorganique renforçante, la charge ainsi "précouplée" pouvant ensuite être liée à l'élastomère diénique par l'intermédiaire de la fonction libre "X". On préfère toutefois, notamment pour des raisons de meilleure mise en œuvre des compositions à l'état cru, utiliser l'agent de couplage soit greffé sur la charge inorganique renforçante, soit à l'état libre (i.e., non greffé).

A l'agent de couplage peut être éventuellement associé un "activateur de couplage" approprié, c'est-à-dire un corps (composé unique ou association de composés) qui, mélangé avec cet agent de couplage, augmente l'efficacité de ce dernier. Des activateurs de couplage d'alkoxy-silanes polysulfurés ont par exemple été décrits dans les demandes internationales WO00/5300 et WO00/5301 précitées, consistant en l'association d'une guanidine substituée, en particulier la N,N'-diphénylguanidine (en abrégé "DPG"), avec une énamine ou un dithiophosphate de zinc. La présence de ces activateurs de couplage permettra par exemple de maintenir le taux d'agent de couplage à un niveau préférentiel inférieur à 10%, voire même inférieur à 8% en poids par rapport à la quantité de charge inorganique renforçante, ou encore

de réduire le taux de charge inorganique renforçante en raison du couplage amélioré avec l'élastomère diénique.

#### II-4. Système Accepteur/Donneur de méthylène (système dit "A.D.M.")

Les termes "accepteur de méthylène" et "donneur de méthylène" sont bien connus de l'homme du métier et largement utilisés pour désigner des composés aptes à réagir ensemble pour générer par condensation une résine renforçante tridimensionnelle.

Les compositions de caoutchouc des bande de roulement de l'invention contiennent, en combinaison, au moins un accepteur de méthylène associé à au moins un donneur de méthylène, destinés à former *in situ*, après cuisson (vulcanisation) de la bande de roulement, un réseau résine tridimensionnel qui vient se superposer, s'interpénétrer avec le réseau (charge inorganique/élastomère) d'une part, avec le réseau (élastomère/soufre) d'autre part (si l'agent de réticulation est le soufre).

Des accepteurs de méthylène, notamment des résines novolaques, associés ou non à un donneur de méthylène avaient certes été déjà décrits dans des compositions de caoutchouc, notamment destinées à des pneumatiques ou des bandes de roulement de pneumatiques, pour des applications aussi variées qu'adhésion ou renforcement : on se reportera par exemple aux documents EP-A-0 967 244, US-A-6 028 137, US-A-6 015 851, US-A-5 990 210, US-A-5 872 167, US-A-5 859 115 ou EP-A-0 736 399, US-A-5 840 113 ou EP-A-0 875 532, US-A-5 405 897, US-A-5 049 418, US-A-4 837 266.

Toutefois, à la connaissance de la Demanderesse, aucun document de l'état de la technique ne décrit l'utilisation en bande de roulement de pneumatique, dans les proportions ici enseignées, d'un tel système A.D.M. en combinaison avec un taux aussi élevé (plus de 50 pce, de préférence plus de 60 pce) d'une charge inorganique renforçante telle que de la silice.

#### A) Accepteur de méthylène

De manière connue, le terme "accepteur de méthylène" désigne le réactant avec lequel le composé donneur de méthylène réagit par formation de ponts méthylène (-CH<sub>2</sub>-), lors de la cuisson de la composition, conduisant ainsi à la formation *in situ* du réseau résine tridimensionnel.

L'accepteur de méthylène doit être apte à se disperser parfaitement dans la matrice de caoutchouc, en même temps que la charge inorganique renforçante et son agent de couplage.

Convienient en particulier les phénols, nom générique des dérivés hydroxylés des arènes et les composés équivalents ; une telle définition couvre notamment les monophénols, par exemple le phénol proprement dit ou hydroxybenzène, les bisphénols, les polyphénols (polyhydroxyarènes), les phénols substitués comme des alkylphénols ou aralkylphénols, par exemple bisphénols, diphenylopropane, diphenyloilméthane, naphthols, crésol, t-butylphénol, octylphénol, nonylphénol, xylénol, résorcinol ou produits analogues.

On utilise de préférence des résines phénoliques dites "novolaques", encore appelées précondensats phénol-aldéhyde, résultant de la précondensation de composés phénoliques et d'aldéhydes, en particulier de formaldéhyde. De manière connue, ces résines novolaques (dites aussi résines two-step) sont thermoplastiques et nécessitent l'emploi d'un agent durcisseur (donneur de méthylène) pour être réticulées, contrairement par exemple aux résols qui sont thermodurcissables ; elles présentent une plasticité suffisante pour ne pas gêner la mise en œuvre de la composition de caoutchouc. Après réticulation par le donneur de méthylène (elles peuvent alors être appelées résines novolaques "thermodurcies"), elles se caractérisent notamment par un réseau tridimensionnel plus serré que celui des résols.

La quantité d'accepteur de méthylène doit être comprise entre 1 et 10 pce ; en dessous du minimum indiqué, l'effet technique visé est insuffisant, alors qu'au delà du maximum indiqué, on s'expose à des risques de rigidification trop élevée et de pénalisation excessive de l'hystérèse. Pour toutes ces raisons, une quantité comprise entre 2 et 8 pce est plus préférentiellement choisie, des taux compris dans un domaine de 3 à 6 pce étant particulièrement avantageux dans le cas de bandes de roulement pour pneumatiques tourisme.

Enfin, la quantité d'accepteur de méthylène, dans les fourchettes indiquées supra, est avantageusement ajustée de manière à représenter entre 2% et 15%, plus préférentiellement entre 4% et 10% en poids par rapport à la quantité de charge inorganique renforçante.

#### B) Donneur de méthylène

A l'accepteur de méthylène précédemment décrit doit être associé un agent durcisseur, apte à réticuler ou durcir cet accepteur, encore appelé communément "donneur de méthylène". La réticulation de la résine est alors provoquée lors de la cuisson de la matrice de caoutchouc, par formation de ponts ( $-CH_2-$ ).

A titre préférentiel, le donneur de méthylène est choisi dans le groupe constitué par l'hexaméthylentétramine (en abrégé HMT), l'hexaméthoxyméthylmélamine (en abrégé HMMM ou H3M), l'hexaéthoxyméthylmélamine, des polymères de formaldéhyde tels que p-formaldéhyde, les dérivés N-méthylol de la mélamine, ou des mélanges de ces composés. Plus préférentiellement, on utilise un donneur de méthylène choisi parmi HMT, H3M ou un mélange de ces composés.

La quantité de donneur de méthylène doit être comprise entre 0,5 et 5 pce ; en dessous du minimum indiqué, l'effet technique visé s'est révélé insuffisant, alors qu'au delà du maximum indiqué, on s'expose à des risques de pénalisation de la mise en œuvre à l'état cru des compositions (par exemple, problème de solubilité de l'HMT) ou de la vulcanisation (ralentissement en présence de H3M). Pour toutes ces raisons, une quantité comprise entre 0,5 et 3,5 pce est plus préférentiellement choisie, des taux compris dans un domaine de 1 à 3 pce étant particulièrement avantageux dans le cas de bandes de roulement pour pneumatiques tourisme.



Enfin, la quantité de donneur de méthylène, dans les fourchettes indiquées supra, est avantageusement ajustée de manière à représenter entre 10% et 80%, plus préférentiellement dans un domaine de 40 à 60% en poids par rapport à la quantité d'accepteur de méthylène.

## 5 II-6. Additifs divers

Bien entendu, les compositions de caoutchouc des bandes de roulement conformes à l'invention comportent également tout ou partie des additifs habituellement utilisés dans les compositions de caoutchouc diénique réticulables au soufre et destinées à la fabrication de  
10 bandes de roulement, comme par exemple des plastifiants, des pigments, des agents de protection du type antioxydants, antiozonants, un système de réticulation à base soit de soufre, soit de donneurs de soufre et/ou de peroxyde et/ou de bismaléimides, des accélérateurs de vulcanisation, des activateurs de vulcanisation, des huiles d'extension, etc...  
15 A la charge inorganique renforcante peut être également associée, si besoin est, une charge blanche conventionnelle non renforcante, comme par exemple des particules d'argile, de bentonite, talc, craie, kaolin, oxydes de titane.

Les compositions de caoutchouc des bandes de roulement de l'invention peuvent également contenir, en complément des agents de couplage, des agents de recouvrement (comportant par exemple la seule fonction Y) de la charge inorganique renforcante ou plus généralement des  
20 agents d'aide à la mise en œuvre susceptibles de manière connue, grâce à une amélioration de la dispersion de la charge inorganique dans la matrice de caoutchouc et à un abaissement de la viscosité des compositions, d'améliorer leur faculté de mise en œuvre à l'état cru, ces agents étant par exemple des alkylalkoxysilanes (notamment des alkyltriéthoxysilanes),  
25 des polyols, des polyéthers (par exemple des polyéthylèneglycols), des amines primaires, secondaires ou tertiaires, des polyorganosiloxanes hydroxylés ou hydrolysables, par exemple des  $\alpha,\omega$ -dihydroxy-polyorganosiloxanes (notamment des  $\alpha,\omega$ -dihydroxypolydiméthylsiloxanes).

## 30 II-7. Fabrication des bandes de roulement

Les compositions de caoutchouc des bandes de roulement de l'invention sont fabriquées dans des mélangeurs appropriés, en utilisant deux phases de préparation successives selon une  
procédure générale bien connue de l'homme du métier (voir par exemple documents EP-A-0  
35 501 227 ou WO00/05300 précitées) : une première phase de travail ou malaxage thermomécanique (parfois qualifiée de phase "non-productive") à haute température, jusqu'à une température maximale comprise entre 130°C et 200°C, de préférence entre 145°C et 185°C, suivie d'une seconde phase de travail mécanique (parfois qualifiée de phase "productive") à  
40 plus basse température, typiquement inférieure à 120°C, par exemple entre 60°C et 100°C, phase de finition au cours de laquelle est incorporé le système de réticulation ou vulcanisation.

Le procédé conforme à l'invention, pour préparer une bande de roulement de pneumatique vulcanisable au soufre, apte à présenter, après un rodage mécanique du pneumatique auquel  
45 elle est destinée, un gradient de rigidité radialement croissant de la surface vers l'intérieur de la bande de roulement, comporte les étapes suivantes:

- incorporer à un élastomère diénique, dans un mélangeur :
  - plus de 50 pce d'une charge inorganique à titre de charge renforçante;
  - entre 2 et 15 pce d'un agent de couplage (charge inorganique/élastomère diénique);
  - entre 1 et 10 pce d'un accepteur de méthylène,
- en malaxant thermomécaniquement le tout, en une ou plusieurs fois, jusqu'à atteindre une température maximale comprise entre 130°C et 200°C;
- refroidir l'ensemble à une température inférieure à 100°C;
- incorporer ensuite:
  - entre 0,5 et 5 pce d'un donneur de méthylène,
  - un système de vulcanisation;
- malaxer le tout jusqu'à une température maximale inférieure à 120°C;
- extruder ou calandrer la composition de caoutchouc ainsi obtenue sous la forme d'une bande de roulement de pneumatique.

Selon un mode de réalisation préférentiel de l'invention, tous les constituants de base des compositions des bandes de roulement conformes à l'invention, à l'exception du donneur de méthylène et du système de vulcanisation, à savoir la charge inorganique renforçante, l'agent de couplage (et son éventuel activateur), et l'accepteur de méthylène sont incorporés de manière intime, par malaxage, à l'élastomère diénique au cours de la première phase dite non-productive, c'est-à-dire que l'on introduit dans le mélangeur et que l'on malaxe thermomécaniquement, en une ou plusieurs étapes, au moins ces différents constituants de base jusqu'à atteindre la température maximale comprise entre 130°C et 200°C, de préférence comprise entre 145°C et 185°C.

De manière plus préférentielle, au cours de cette première phase non-productive, l'accepteur de méthylène est incorporé au mélangeur plus tard que l'élastomère, la charge inorganique renforçante et son agent de couplage, lorsque la température de la composition dans le mélangeur, en cours de malaxage, a atteint une valeur comprise entre 80°C et 130°C, plus préférentiellement comprise entre 90°C et 110°C. On a constaté en effet une meilleure efficacité du système A.D.M. pour de telles conditions de températures.

A titre d'exemple, la première phase (non-productive) est conduite en une seule étape thermomécanique au cours de laquelle on introduit, dans un mélangeur approprié tel qu'un mélangeur interne usuel, tous les constituants nécessaires, les éventuels agents de recouvrement ou de mise en œuvre complémentaires et autres additifs divers, à l'exception du donneur de méthylène et du système de vulcanisation. Une seconde étape de travail thermomécanique peut être éventuellement ajoutée, dans ce mélangeur interne, par exemple après une étape de refroidissement intermédiaire (de préférence à une température inférieure à 100°C), dans le but de faire subir aux compositions un traitement thermique complémentaire, notamment pour améliorer la dispersion, dans la matrice élastomérique, de la charge inorganique renforçante, de l'agent de couplage et de l'accepteur de méthylène.

Après refroidissement du mélange ainsi obtenu au cours de la première phase non-productive, on incorpore alors le donneur de méthylène et le système de vulcanisation à basse

température, généralement dans un mélangeur externe tel qu'un mélangeur à cylindres ; le tout est alors mélangé (phase productive) pendant quelques minutes, par exemple entre 5 et 15 minutes.

- 5 Le système de vulcanisation proprement dit est préférentiellement à base de soufre et d'un accélérateur primaire de vulcanisation, en particulier d'un accélérateur du type sulfénamide. A ce système de vulcanisation viennent s'ajouter, incorporés au cours de la première phase non-productive et/ou au cours de la phase productive, divers accélérateurs secondaires ou activateurs de vulcanisation connus tels que oxyde de zinc, acide stéarique, dérivés
- 10 guanidiques (en particulier diphenylguanidine), etc. Le taux de soufre est de préférence compris entre 0,5 et 3,0 pce, celui de l'accélérateur primaire est de préférence compris entre 0,5 et 5,0 pce.

- La composition finale ainsi obtenue est ensuite calandree par exemple sous la forme d'une
- 15 feuille ou d'une plaque, notamment pour une caractérisation au laboratoire, ou encore extrudée sous la forme d'un profilé de caoutchouc utilisable directement comme bande de roulement de pneumatique.

- La vulcanisation (ou cuisson) est conduite de manière connue à une température
- 20 généralement comprise entre 130°C et 200°C, pendant un temps suffisant qui peut varier par exemple entre 5 et 90 min en fonction notamment de la température de cuisson, du système de vulcanisation adopté et de la cinétique de vulcanisation de la composition considérée.

- Dans le procédé conforme à l'invention, conformément aux indications précédentes données
- 25 pour les compositions de caoutchouc, on a de préférence au moins une, plus préférentiellement l'ensemble des caractéristiques suivantes qui sont vérifiées:

- la quantité de charge inorganique renforçante est comprise entre 60 et 120 pce;
- la quantité d'agent de couplage est comprise entre 4 et 12 pce;
- 30 - la quantité d'accepteur de méthylène est comprise entre 2 et 8 pce;
- la quantité de donneur de méthylène est comprise entre 0,5 et 3,5 pce;
- la température maximale de malaxage thermomécanique est comprise entre 145°C et 180°C;
- la charge inorganique renforçante est une charge siliceuse ou alumineuse;
- 35 - la quantité de noir de carbone est comprise entre 2 et 15 pce;
- l'agent de couplage au moins bifonctionnel est un organosilane ou un polyorganosiloxane;
- l'accepteur de méthylène est choisi dans le groupe constitué par les résines phénoliques;
- le donneur de méthylène est choisi dans le groupe constitué par HMT, H3M, l'hexaéthoxyméthylmélamine, les polymères de para-formaldéhyde, les dérivés N-méthylol de la mélamine, ou un mélange de ces composés;
- 40 - la quantité d'accepteur de méthylène représente entre 2% et 15% en poids par rapport au poids de charge inorganique renforçante;
- la quantité de donneur de méthylène représente entre 10% et 80% en poids par rapport
- 45 au poids d'accepteur de méthylène.

- 19 -

- l'élastomère diénique est un copolymère de butadiène-styrène (SBR), de préférence utilisé en mélange avec un polybutadiène;
- la charge inorganique renforçante représentant plus de 80% de la charge renforçante totale;

5

Plus préférentiellement, dans ce procédé, on a au moins une, encore plus préférentiellement l'ensemble des caractéristiques suivantes qui sont vérifiées:

- la quantité de charge inorganique est comprise dans un domaine de 70 à 100 pce;
- 10 - la quantité d'agent de couplage est comprise entre 3 et 8 pce;
- la quantité d'accepteur de méthylène est comprise dans un domaine de 3 à 6 pce;
- la quantité de donneur de méthylène est comprise dans un domaine de 1 à 3 pce;
- la charge inorganique renforçante est de la silice;
- la quantité de noir de carbone est comprise entre 4 et 12 pce;
- 15 - l'agent de couplage est un polysulfure de bis-alkoxyl(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)silylpropyle;
- l'accepteur de méthylène est une résine phénolique novolaque;
- le donneur de méthylène est choisi dans le groupe constitué par HMT, H3M ou un mélange de ces composés;
- la quantité d'accepteur de méthylène représente entre 4% et 10% en poids par rapport au
- 20 - la quantité de donneur de méthylène représente de 40% à 60% en poids par rapport au poids d'accepteur de méthylène;
- le SBR est un SBR préparé en solution et le polybutadiène possède plus de 90% de liaisons cis-1,4;
- 25 - la charge inorganique renforçante représentant plus de 90% de la charge renforçante totale.

30

Les compositions de caoutchouc précédemment décrites, à base d'élastomère diénique, d'un taux élevé de charge inorganique renforçante, d'un agent de couplage et d'un système accepteur/donneur de méthylène, dans les proportions indiquées supra, peuvent constituer avantageusement la totalité de la bande de roulement conforme à l'invention.

35

Mais l'invention s'applique également aux cas où ces compositions de caoutchouc comportant le système A.D.M. forment une partie seulement d'une bande de roulement composite telle que décrite par exemple en introduction du présent mémoire, constituée de deux couches radialement superposées de rigidités différentes (structure dite "*cap-base*"), toutes deux destinées à entrer en contact avec la route lors du roulage du pneumatique, au cours de la vie de ce dernier.

40

La partie à base du système A.D.M. pourra alors constituer la couche radialement externe de la bande de roulement destinée à entrer en contact avec le sol dès le début du roulage du pneumatique neuf, ou au contraire sa couche radialement interne destinée à entrer en contact avec le sol ultérieurement, dans les cas où l'on souhaite par exemple "retarder" l'effet technique d'auto-accommodation procuré par l'invention.

45

- 20 -

Bien entendu, l'invention concerne les bandes de roulement précédemment décrites tant à l'état cru (i.e., avant cuisson) qu'à l'état cuit (i.e., après réticulation ou vulcanisation).

### 5 III. EXEMPLES DE REALISATION DE L'INVENTION

#### III-1. Préparation des compositions de caoutchouc et bandes de roulement

10 On procède pour les essais qui suivent de la manière suivante: on introduit dans un mélangeur interne, rempli à 70 % et dont la température initiale de cuve est d'environ 60°C, successivement la charge renforçante, l'agent de couplage et son éventuel activateur de couplage associé, l'élastomère diénique ou le mélange d'élastomères diéniques, l'accepteur de méthylène ainsi que les divers autres ingrédients, à l'exception du système de vulcanisation et  
15 du donneur de méthylène. On conduit alors un travail thermomécanique (phase non-productive) en une étape, qui dure au total environ 3 à 4 minutes, jusqu'à atteindre une température maximale de "tombée" de 165°C. Dans ces essais, l'accepteur de méthylène est introduit dans le mélangeur lorsque la composition en cours de malaxage a atteint une température voisine de 100°C.

20 On récupère le mélange ainsi obtenu, on le refroidit puis on incorpore soufre, accélérateur sulfénamide et donneur de méthylène sur un mélangeur externe (homo-finisher) à 30°C, en mélangeant le tout (phase productive) pendant un temps approprié, compris entre 5 et 12 minutes selon les cas.

25 Les compositions ainsi obtenues sont ensuite calandrées soit sous la forme de plaques (épaisseur de 2 à 3 mm) ou feuilles fines de caoutchouc pour la mesure de leurs propriétés physiques ou mécaniques, soit extrudées sous la forme de bandes de roulement de pneumatiques tourisme.

30 Dans tous les essais qui suivent, la charge inorganique renforçante (silice type "HD") est présente à un taux supérieur à 60 pce ; elle constitue en outre plus de 90% en poids de la totalité de la charge renforçante, une fraction minoritaire (moins de 10%) de cette dernière étant constituée par du noir de carbone.

#### 35 III-2. Essais

##### A) Essai 1

40 Dans ce premier essai, on compare quatre compositions de caoutchouc, à base d'élastomères diéniques SBR et BR connus, renforcées par du noir de carbone ou de la silice, utilisées comme bandes de roulement de pneumatiques pour véhicules tourisme.

45 Ces quatre compositions notées C-1 à C-4 se distinguent essentiellement par les caractéristiques qui suivent:

- 21 -

- C-1 : renforcée par du noir de carbone (70 pce), sans système A.D.M. ;
- C-2 : renforcée par du noir de carbone (70 pce), avec système A.D.M. ;
- C-3 : renforcée par de la silice (80 pce), sans système A.D.M. ;
- C-4 : renforcée par de la silice (80 pce), avec système A.D.M. .

5

Les compositions C-1 et C-3 constituent les témoins "noir" et "silice" de cet essai. Leur formulation respective a été ajustée de manière à les amener toutes deux à iso-rigidité initiale (dureté Shore A et module M10 équivalents), avant incorporation du système A.D.M.

10

La composition C-3 contient en plus l'agent de couplage TESPT (taux de 8% en poids par rapport à la quantité de silice) et la DPG (environ 2,6% en poids par rapport à la quantité de silice). Dans cette composition C-3, le noir de carbone est essentiellement utilisé comme agent de pigmentation noire, et présent à un très faible taux (6 pce soit environ 7% de la charge renforçante totale).

15

Les compositions C-2 et C-4 correspondent respectivement aux compositions C-1 et C-3 dans lesquelles a été ajouté le système A.D.M. ; seule la bande de roulement comportant la composition C-4 est donc conforme à l'invention.

20

Les tableaux 1 et 2 donnent la formulation des différentes compositions (tableau 1 - taux des différents produits exprimés en pce), leurs propriétés avant et après cuisson (40 min à 150°C).

Une comparaison, tout d'abord, des compositions témoins C-1 et C-3 (dépourvues de système A.D.M.) conduit aux observations suivantes:

25

- à l'état cru, une viscosité Mooney plus basse de la composition C-2 à base de silice et un temps de grillage légèrement augmenté, ce qui est favorable à la mise en œuvre de la composition;
- après cuisson, une rigidité équivalente (duretés Shore A identiques ; modules à faible déformation M10 très proches) et des propriétés de renforcement identiques (modules identiques aux fortes déformations (M100 et M300), propriétés mécaniques à la rupture équivalentes, à la précision de mesure près);
- enfin, de manière attendue, une hystérèse plus basse (valeurs plus faibles de  $\Delta G^*$  et  $\tan(\delta)_{\max}$ ) pour la composition C-2 à base de silice, synonyme d'une plus basse

35

Après incorporation du système A.D.M., on observe pour les deux types de compositions (comparer C-2 à C-1 d'une part, C-4 à C-3 d'autre part), les modifications de propriétés suivantes:

40

- à l'état cru, une viscosité Mooney peu modifiée, une diminution de T5 dans les deux cas (C-2 et C-4), avec des valeurs T5 (au moins 10 min) qui offrent toutefois une marge de sécurité suffisante vis-à-vis du problème de grillage ;
- une augmentation sensible de l'hystérèse dans les deux cas ; on note toutefois que les valeurs de  $\Delta G^*$  et  $\tan(\delta)_{\max}$  mesurées sur la composition à base de silice (C-4) restent à un niveau bas, sensiblement égal à celui de la composition témoin C-1 chargée de noir

45

de carbone, ce qui constitue un avantage notable pour la bande de roulement à base de silice;

- enfin, une forte remontée de la valeur de module à faible déformation (valeurs M10 pratiquement doublées) ainsi que de la dureté Shore (augmentée d'environ 20%).

Ces résultats peuvent être qualifiés d'attendus. En particulier, l'augmentation très nette de rigidité (dureté Shore et module sous faible déformation M10), due à la présence du système A.D.M. dans ces compositions C-2 et C-4, laisse présager à l'homme du métier, pour des pneumatiques montés sur véhicules automobiles dont les bandes de roulement seraient constituées de telles compositions, certes une amélioration du comportement routier en raison d'une poussée de dérive augmentée, mais surtout une chute rédhibitoire des performances d'adhérence sur sol mouillé.

Toutefois, une différence sensible doit être notée entre les compositions C-2 et C-4, différence relative à l'évolution du module ( $M_{10Ac}$ ) sous faible déformation, après accommodation mécanique (15%).

Dans le cas de la composition témoin C-2 (noir de carbone), on note que le module  $M_{10Ac}$  reste très élevé après accommodation (9,1 MPa à comparer à 5,5 MPa initial sur la composition C-1, soit environ 65% supérieur); au contraire, ce même module  $M_{10Ac}$  chute très fortement (de 12,0 MPa à 7,2 MPa) pour la composition C-4 (silice), recouvrant pratiquement la valeur initiale M10 (6,0 MPa) enregistrée sur la composition témoin C-3 dépourvue de système A.D.M..

Une telle différence de réponse entre les deux compositions, en présence du système A.D.M., est totalement inattendue; elle justifie que ces premiers résultats soient maintenant confrontés à des tests réels de roulage de pneumatiques, comme exposé dans l'essai 2 qui suit.

#### B) Essai 2 (tests de roulage des pneumatiques)

Les compositions C-1 à C-4 précédemment décrites sont utilisées dans cet essai comme bandes de roulement de pneumatiques tourisme à carcasse radiale, de dimension 195/65 R15 (indice de vitesse H), conventionnellement fabriqués et en tous points identiques hormis la composition de caoutchouc constitutive de la bande de roulement.

Ces pneumatiques sont notés P-1 à P-4 et correspondent aux compositions C-1 à C-4, respectivement; ils ont d'abord été testés sur machine pour la détermination de leur dureté Shore A initiale (sur bande de roulement) et de leur poussée de dérive.

Ils ont été ensuite montés sur un véhicule tourisme pour être soumis aux tests de freinage et d'adhérence décrits au paragraphe I-6 précédent, selon les conditions particulières qui suivent:

- freinage sur sol humide: véhicule Renault modèle Laguna (pression avant et arrière : 2,0 bars), les pneumatiques à tester étant montés à l'avant du véhicule;

- 23 -

- roulage sur circuit humide virageux: véhicule BMW modèle 328 (pression avant 2,0 bars ; pression arrière 2,4 bars), les pneumatiques à tester étant montés à l'avant et à l'arrière du véhicule.

5 Enfin, leur dureté Shore A a également été mesurée après un "rodage standard" (voir (C) du paragraphe I-6) sur le véhicule Renault Laguna.

Les résultats obtenus, rapportés dans le tableau 3, conduisent aux commentaires suivants:

- 10 - on note tout d'abord que les duretés Shore A mesurées à la surface même des bandes de roulement des pneumatiques neufs (duretés Shore A "initiales") sont quasiment égales à celles mesurées sur éprouvettes de caoutchouc (compositions C-1 à C-4 correspondantes - voir tableau 2 précédent), ceci quel que soit le type de charge renforçante utilisée (noir de carbone ou silice) ; l'ajout du système A.D.M. se traduit  
15 dans les deux cas par une augmentation nette de la dureté Shore, d'environ 13 points (de 67 points à 79-80 points);
- cette augmentation de rigidité de la bande de roulement, pour les deux types de pneumatiques P-2 et P-4, s'accompagne de manière prévisible par une augmentation  
20 très forte de la poussée de dérive (+ 30%), indicateur clair pour l'homme du métier d'un comportement routier amélioré (sur sol sec);
- concernant maintenant les performances de freinage sur sol humide, on note tout d'abord que les pneumatiques témoins P-1 et P-3, dépourvus du système A.D.M.,  
25 montrent une performance équivalente (base 100 retenue pour le pneu P-1);
- après incorporation du système A.D.M., le pneu P-2 témoin, dont la bande de roulement est renforcée de noir de carbone, montre une chute rédhibitoire (perte de 20%) de cette performance de freinage, tout à fait prévisible par ailleurs compte tenu de  
30 la forte rigidification de la bande de roulement apportée par le système A.D.M.;
- le résultat inattendu réside dans le comportement du pneu de l'invention P-4 dont la bande de roulement est renforcée de silice : non seulement sa performance au freinage sur sol mouillé n'est pas dégradée -- ce qui constitue déjà un résultat fort surprenant  
35 pour l'homme du métier -- mais elle est sensiblement améliorée puisqu'un gain de 8% est obtenu par rapport aux pneumatiques témoins P-1 et P-3 ; ce comportement est tout à fait remarquable et radicalement opposé à celui du pneu témoin P-2;
- quant au test de roulage sur circuit humide et virageux, il confirme que l'incorporation  
40 du système A.D.M. dans la bande de roulement conventionnelle chargée de noir de carbone (pneu P-2) se traduit par une chute inacceptable de l'adhérence, illustrée tant par une augmentation du temps minimal nécessaire pour parcourir le circuit en conditions de vitesse limite (plus 7%) que par la diminution de la note de comportement attribuée par le pilote (chute de 25%, très significative pour un tel test);  
45



- 24 -

- alors que l'incorporation du même système A.D.M. dans la bande de roulement de l'invention chargée de silice (pneu P-4) se traduit au contraire par un gain très sensible de performance : temps de parcours du circuit réduit notablement (gain de 3%) par rapport aux pneus témoins, meilleure note de comportement (gain de 10%);

- corrélativement aux résultats de roulage ci-dessus, on constate qu'après accommodation mécanique ("rodage standard"), la dureté Shore A de surface reste inchangée (à la précision de mesure près) sur les pneumatiques témoins P-1, P-2 et P-3, alors qu'elle chute de manière très sensible (moins 10 points) sur le pneu P-4 conforme à l'invention; ce comportement singulier rappelle par ailleurs l'évolution du module  $M_{10As}$  observée sur les compositions de caoutchouc correspondantes (C-1 à C-4) dans l'essai 1 précédent.

En résumé, le pneumatique conforme à l'invention P-4 montre, de manière tout à fait inattendue, une augmentation simultanée de deux propriétés pourtant jugées antinomiques, à savoir comportement routier (poussée de dérive) et adhérence sur sol mouillé.

Il faut en déduire que, nécessairement, le réseau résine tridimensionnel apporté par le système A.D.M. dans les compositions de caoutchouc des bandes de roulement "s'exprime" différemment selon que ces compositions sont chargées conventionnellement de noir de carbone, ou au contraire d'une charge inorganique renforçante telle que la silice, au taux élevé préconisé.

### C) Essai 3

Ce troisième essai apporte, a posteriori, une explication aux résultats améliorés des essais 1 et 2 précédents, en révélant une propriété inattendue pour la bande de roulement de l'invention: celle-ci présente en effet, dans la direction radiale, un gradient de rigidité très marqué, avec une rigidité croissante lorsqu'on se déplace de la surface vers l'intérieur de la bande de roulement ; une telle caractéristique n'existe pas dans la bande de roulement témoin chargée de noir de carbone.

La figure unique annexée représente, pour les bandes de roulement des pneumatiques P-2 et P-4 de l'essai précédent, l'évolution de module  $M_{10}$  (en MPa) en fonction de la profondeur "e" (de 0 à 6 mm), avant (état neuf) et après un "rodage standard" de ces pneumatiques sur le véhicule Renault Laguna précité.

Pour l'obtention de ces profils de rigidité, on a prélevé par découpage des lanières de bande de roulement, à intervalles de profondeur "e" réguliers (par exemple tous les 2/10 de mm), pratiquement sur toute l'épaisseur de cette bande de roulement (environ 7 mm) ; puis on a tractionné ces lanières de caoutchouc pour en déterminer le module  $M_{10}$  en fonction de leur profondeur "e" dans la bande de roulement, mesurée par rapport à la surface (e = 0 mm) de cette dernière.

Plus précisément, on a les correspondances suivantes:

- 25 -

- la courbe A correspond aux pneus témoins P-1 et P-3, c'est-à-dire aux bandes de roulement sans système A.D.M., les profils de module étant essentiellement confondus (à la précision de mesure près) entre les deux types de charge renforçante utilisée (noir de carbone ou silice);
- 5 - la courbe B correspond aux pneus P-2 et P-4, c'est-à-dire aux bandes de roulement avec système A.D.M., ces pneumatiques se trouvant à l'état neuf, c'est-à-dire avant tout rodage ou accommodation mécanique ; là encore, les profils de module sont essentiellement confondus entre noir de carbone et silice;
- la courbe C correspond au pneu P-2 (noir de carbone) après rodage;
- 10 - la courbe D correspond au pneu P-4 (silice) après rodage.

On observe après rodage un comportement radicalement différent entre les pneus P-2 et P-4 :

- la rigidité de surface et celle en profondeur sont peu différentes pour le pneu P-2 de l'art antérieur, dont la charge renforçante est du noir de carbone;
- 15 - alors que, dans le cas du pneu P-4 de l'invention, la rigidité de surface est très nettement inférieure, pratiquement égale à celle des pneumatiques témoins P-1 et P-3, avec en outre un gradient de rigidité radial très marqué, croissant lorsqu'on se déplace de la surface de la bande de roulement vers l'intérieur de cette dernière.

20 Il faut peut-être déduire des courbes A à D ci-dessus, ainsi que de l'ensemble des résultats précédents, que le réseau tridimensionnel rigidifiant formé par le système A.D.M. présente une solidité moindre dans le cas de la bande de roulement chargée de silice que dans celui de la bande de roulement conventionnelle chargée de noir de carbone.

25 Grâce à cette fragilité relative, des sollicitations de faible amplitude, typiques de celles subies lors du roulage par la partie superficielle de la bande de roulement, seraient suffisantes pour casser le réseau résine de surface, rendre ainsi la partie superficielle de la bande de roulement plus souple, moins rigide, et lui faire recouvrer ainsi les excellentes performances d'adhérence qui sont les siennes en l'absence de système A.D.M.. Par contre, en profondeur, le réseau 30 résine serait peu affecté par le roulage, d'autant moins que l'on pénètre à l'intérieur de cette bande de roulement, garantissant ainsi la rigidité supplémentaire suffisante pour un comportement routier amélioré (plus forte poussée de dérive).

#### 35 D) Essai 4

Dans ce nouvel essai, on compare cinq compositions de caoutchouc, toutes renforcées par de la silice (80 pce) et une faible proportion (6 pce) de noir de carbone à titre d'agent de pigmentation noir, ces compositions étant également utilisées comme bandes de roulement de 40 pneumatiques de véhicules tourisme.

La composition témoin (notée C-5) est dépourvue de système A.D.M. alors que les quatre autres (notées C-6 à C-9) comportent un tel système ; l'accepteur de méthylène est constitué par différentes variantes de résines novolaques (6 pce), le donneur de méthylène étant l'HMT 45 (2 pce). Chaque composition comporte notamment un agent de couplage pour la silice. Les bandes de roulement comportant les compositions C-6 à C-9 sont donc toutes conformes à

l'invention. Les tableaux 4 et 5 donnent la formulation précise des différentes compositions (tableau 4 - taux des différents produits exprimés en pce), leurs propriétés avant et après cuisson (40 min à 150°C).

5 A la lecture de ces résultats, on note que, comparées à la composition témoin C-5 dépourvue du système A.D.M., les compositions utilisées comme bandes de roulement conformes à l'invention présentent les caractéristiques suivantes:

- à l'état cru, une viscosité Mooney plus basse, ce qui est favorable à la mise en œuvre ;
- 10 - une diminution de T5 dans tous les cas, avec des valeurs (10 à 13 min) qui offrent toutefois une marge de sécurité suffisante vis-à-vis du problème de grillage ;
- après cuisson, des propriétés de renforcement sensiblement équivalentes, illustrées par des valeurs voisines des modules à fortes déformations (M100 et M300), ainsi que des propriétés à la rupture ;
- 15 - une rigidité nettement supérieure, illustrée tant par une dureté Shore A augmentée de 16% environ (passage de 67 points à une valeur moyenne de 78 points) que par un module M10 sous faible déformation qui est sensiblement doublé (de 6,3 MPa à 12,5 MPa, en moyenne) ;
- corrélativement, une augmentation, attendue, de l'hystérèse (augmentation des propriétés dynamiques  $\Delta G^*$  et  $\tan(\delta)_{\max}$ ) ;
- 20 - enfin, après accommodation mécanique, des valeurs de module sous faible déformation ( $M10_{ac}$ ) qui chutent très fortement, recouvrant des valeurs des proches de la valeur initiale observée sur la composition témoin C-5 dépourvue du réseau résine.

25 Se trouvent ainsi nettement confirmés, en présence de divers types de résines novolaques, les résultats inattendus de l'essai 1 précédent (quasi "réversibilité" du module M10, après accommodation mécanique), laissant présager pour des pneumatiques comportant ces compositions C-6 à C-9 à titre de bandes de roulement, le même compromis amélioré de comportement routier et adhérence que celui observé dans l'essai 2 qui précède, grâce à la

30 présence d'un gradient de rigidité radial dans la bande de roulement.

On note par ailleurs que les compositions C-6 à C-9 conformes à l'invention présentent des propriétés très voisines, quelle que soit la résine novolaque employée à titre d'accepteur de méthylène.

35

#### E) Essai 5

On compare ici cinq compositions chargées de silice (notées C-10 à C-14), similaires à celles de l'essai 4 précédent.

40

Une première composition témoin (notée C-10) est dépourvue de système A.D.M., une seconde composition témoin (C-11) comporte l'accepteur de méthylène mais pas le donneur de méthylène. Les trois autres compositions (C-12 à C-14) constituent trois nouvelles variantes, avec différents systèmes A.D.M., de compositions utilisables comme bandes de

45 roulement conformes à l'invention ; on note en particulier que la composition C-14 comporte, à titre de système A.D.M., deux accepteurs et deux donneurs de méthylène différents.

Les tableaux 6 et 7 donnent la formulation des différentes compositions (tableau 6 - taux des différents produits exprimés en pce), leurs propriétés avant et après cuisson (40 min à 150°C).

- 5 La lecture de ces résultats confirme tout à fait, si besoin était, les conclusions des essais précédents, à savoir, pour les compositions C-12, C-13 et C-14 conformes à l'invention, comparées au témoin C-10:
- à l'état cru, une viscosité Mooney plus basse, favorable à la mise en œuvre;
  - 10 - certes une diminution de T<sub>5</sub>, mais des valeurs (15 min) satisfaisantes vis-à-vis du problème de grillage;
  - après cuisson, une augmentation (attendue) de l'hystérèse ( $\Delta G^*$  et  $\tan(\delta)_{\max}$ );
  - des propriétés de renforcement au moins égales (valeurs voisines des modules M100 et M300 ; propriétés à la rupture équivalentes);
  - 15 - une rigidité nettement augmentée : plus 10 points sur la dureté Shore, module M10 quasiment doublé (de 6,3 MPa à 10,8 MPa en moyenne);
  - enfin, après accommodation, des valeurs de module sous faible déformation (M10<sub>Ac</sub>) qui recouvrent pratiquement celles du témoin C-10.

- 20 Conformément aux résultats des essais précédents, ces deux dernières caractéristiques doivent être analysées comme synonymes d'un comportement routier amélioré (grâce à la rigidification en profondeur de la bande de roulement) sans pénalisation voire amélioration de l'adhérence sur sol mouillé (grâce à une rigidité de surface quasiment pas modifiée, après accommodation).

- 25 On notera enfin que la composition témoin C-11, comportant un accepteur de méthylène sans agent durcisseur, révèle des propriétés intermédiaires, peu intéressantes.

- Quant à la composition C-14 conforme à l'invention, comportant deux accepteurs de méthylène différents (formophénol + diphenylpropane) associés à deux donneurs de méthylène (HMT et H3M), elle montre le meilleur compromis global de propriétés pour cet essai, avant cuisson (viscosité et temps de grillage) comme après cuisson (rigidité, renforcement et hystérèse).

## 35 F) Essai 6

- On compare dans cet essai deux nouvelles compositions de caoutchouc à base de silice (notées C-15 et C-16) qui constituent deux nouvelles variantes de compositions utilisables comme bandes de roulement conformes à l'invention. Le taux de charge inorganique renforcante a été légèrement abaissé par rapport aux essais précédents, tout en restant dans une fourchette préférentielle comprise entre 60 pce et 100 pce.

- La composition C-16 est identique à la composition C-15, à la différence près que l'on a ajouté dans C-16 un système activateur de couplage tel que décrit dans la demande
- 45 WO00/05301 précitée, formé par l'association d'un dithiophosphate de zinc (DTPZn) et d'un

dérivé guanidique (DPG) ; un tel activateur a la capacité d'améliorer l'efficacité d'un agent de couplage alkoxysilane polysulfuré.

5 Les tableaux 8 et 9 donnent la formulation des différentes compositions, leurs propriétés avant et après cuisson (40 min à 150°C).

A la lecture de ces résultats, on note que l'incorporation de DTPZn et DPG dans la composition C-16 a un effet bénéfique sur la majeure partie des propriétés, avec notamment :

- 10 - une augmentation du renforcement, comme indiquée par une remontée sensible des valeurs M100 et M300, ainsi que du rapport M300/M100;  
- combinée de manière avantageuse à une diminution sensible de l'hystérèse (diminution de  $\Delta G^*$  et  $\tan(\delta)_{\max}$ ).

15 Les deux évolutions ci-dessus illustrent clairement une meilleure interaction entre la charge inorganique renforçante et l'élastomère, en d'autres termes un effet de couplage optimisé grâce à la présence du système activateur de couplage.

On note par ailleurs que ce renforcement optimisé est obtenu sans pénaliser l'action du système A.D.M. (valeurs de dureté Shore A, de modules M10 et M10<sub>ac</sub> identiques).

On avait observé dans les résultats précédents une légère augmentation de l'hystérèse en présence du système A.D.M., pour les compositions et bandes de roulement de l'invention chargées de silice, pénalisante vis-à-vis de la résistance au roulement. L'utilisation d'un activateur de couplage est un moyen de pallier cet inconvénient grâce à la possibilité qu'il offre, par exemple, d'abaisser le taux de charge inorganique renforçante.

#### G) Essai 7

30 On compare 5 compositions de caoutchouc, toutes renforcées par de la silice (80 pce) et une faible proportion (6 pce) de noir de carbone, ces compositions étant utilisées comme bandes de roulement de pneumatiques de véhicules tourisme.

La composition témoin (notée C-17) est dépourvue de système A.D.M. Les 4 autres compositions (notées C-18 à C-21) comportent un tel système ; l'accepteur de méthylène y est utilisé à des taux variant de 2 à 5 pce, la quantité de donneur de méthylène étant choisie égale à 60% en poids par rapport à la quantité d'accepteur.

40 Les tableaux 10 et 11 donnent la formulation des différentes compositions, certaines de leurs propriétés après cuisson (40 min à 150°C), ainsi que les propriétés des pneumatiques (notés respectivement P-17 à P-21) comportant les bandes de roulement correspondantes. Ces pneumatiques sont fabriqués et testés comme indiqué précédemment pour l'essai 2.

45 Les bandes de roulement comportant les compositions C-18 à C-21 ainsi que les pneumatiques P-18 à P-21 sont donc tous conformes à l'invention.

A la lecture des résultats du tableau 11, on note tout d'abord que, comparées à la composition témoin C-17, les compositions C-18 à C-21 présentent, et ceci d'autant plus que la quantité de système A.D.M. est importante, une rigidité supérieure illustrée par une dureté Shore A et un module M10 tous deux nettement augmentés, le module M10 étant sensiblement doublé (de 5,6 MPa à 11,3 MPa) pour le taux de système A.D.M. le plus élevé.

Cette rigidité supérieure se traduit, pour les pneumatiques conformes à l'invention, non seulement par une augmentation (attendue) de la poussée de dérive (indicateur du comportement sur sol sec), mais encore et surtout, de manière inattendue, par une amélioration du comportement sur sol mouillé (voir performances en circuit humide virageux).

Se trouve ainsi confirmé, en présence du système ADM combiné au taux élevé de charge inorganique renforçante, le compromis global amélioré de comportement routier et d'adhérence tel qu'observé dans l'essai 2 précédent, obtenu grâce à la présence d'un gradient de rigidité radial dans les bandes de roulement selon l'invention.

#### H) Essai 8

On compare dans cet essai 2 nouvelles compositions renforcées par un taux élevé de silice, utilisées pour constituer tout ou partie d'une bande de roulement de pneumatiques de véhicules tourisme.

La composition selon l'invention (C-23) comporte le système A.D.M., alors que la composition témoin (C-22) en est dépourvue. La formulation des 2 compositions est proche de celles du tableau 6 (essai 5), à la différence près, notamment, que l'élastomère diénique ici utilisé est un mélange de deux SBR de microstructures différentes.

Les tableaux 12 et 13 donnent cette formulation détaillée des 2 compositions, certaines de leurs propriétés après cuisson (40 min à 150°C), ainsi que les propriétés des pneumatiques (notés respectivement P-22 et P-23) correspondants, fabriqués et testés comme indiqué pour l'essai 2 précédent, aux précisions près qui suivent:

- la bande de roulement des pneumatiques témoins P-22 est constituée exclusivement par la composition témoin C-22;
- la bande de roulement des pneumatiques P-23 selon l'invention est une bande de roulement composite à structure "cap/base" telle que décrite supra, constituée par les deux compositions C-22 et C-23 radialement superposées, la composition selon l'invention C-23 constituant la base, c'est-à-dire la partie radialement interne (sur pneu neuf) de la bande de roulement.

A la lecture des résultats du tableau 13, on note tout d'abord que la présence du système A.D.M. dans la composition C-23 entraîne une très nette augmentation de dureté Shore A (près de 20% supérieure). Cette rigidité supérieure se traduit, pour les pneus P-23 selon l'invention, par un comportement sur véhicule nettement amélioré, non seulement sur sol sec (augmentation de la poussée de dérive) mais encore et surtout sur sol mouillé: temps de

parcours nettement diminué (moins de 4 secondes environ par tour de circuit) et une note de comportement significativement améliorée (+15%).

Ainsi, l'effet bénéfique de l'invention, obtenu grâce au phénomène d'auto-accommodation, est une nouvelle fois démontré, même dans le cas où la composition à base du système A.D.M. ne constitue qu'une partie de la bande de roulement, en l'occurrence dans cet essai la partie radialement interne de la bande de roulement destinée à n'entrer en contact avec la route qu'ultérieurement, après usure de sa partie (radialement) externe de cette bande de roulement.

#### 10 I) Essai 9

Dans ce dernier essai, on compare 2 nouvelles compositions renforcées de silice, similaires à celles de l'essai 1 (compositions C-3 et C-4) à la différence près, notamment, que l'on utilise ici une silice HD de plus faible surface spécifique. La composition selon l'invention (C-25) comporte le système A.D.M. alors que la composition témoin (C-24) en est dépourvue; ces 2 compositions sont utilisées comme bandes de roulement de pneumatiques tourisme.

Les tableaux 14 et 15 donnent la formulation des compositions, certaines de leurs propriétés avant et après cuisson (40 min à 150°C), ainsi que les propriétés des pneumatiques (notés respectivement P-24 et P-25) correspondants (fabriqués et testés comme indiqué pour l'essai 2 précédent).

Les résultats du tableau 15 confirment une nouvelle fois les effets bénéfiques et inattendus de l'invention (composition C-25 et pneumatiques P-25), dus à la présence combinée du système A.D.M. et du taux élevé de charge inorganique renforçante, avec:

- une nette diminution de la viscosité à l'état cru;
- une augmentation très sensible de la rigidité à l'état cuit (dureté Shore A et module M10), sans pénalisation du niveau de renforcement (illustré par le module M100);
- enfin, une nouvelle fois, un comportement nettement amélioré des pneumatiques selon l'invention, à la fois sur sol sec (poussée de dérive augmentée de 15%) et sur sol mouillé, grâce à l'auto-accommodation résultant de la présence combinée du système A.D.M. et d'un taux élevé de charge inorganique renforçante.

En conclusion, grâce aux bandes de roulement conformes à l'invention et à la formulation spécifique de leurs compositions de caoutchouc, il est désormais possible de "réconcilier" ce qui paraissait jusqu'ici inconciliable, à savoir adhérence d'une part et comportement routier d'autre part, sans user de solutions complexes, coûteuses ou non pérennes telles que décrites en introduction du présent mémoire.

Les bandes de roulement conformes à l'invention décrites dans les exemples précédents offrent l'avantage majeur, comparées aux bandes de roulement "composites" de l'art antérieur, d'une part de maintenir leur compromis de performances tout au long de la vie du pneumatique, grâce au phénomène inattendu d'auto-accommodation, d'autre part de présenter un véritable gradient de rigidité radial, et non un simple "accident", très localisé, de rigidité.

- 31 -

Ce gradient de rigidité véritable conduit à un "travail" optimal des pains de gomme au contact du sol, lors du roulage et des nombreux efforts transmis à la bande de roulement, en d'autres termes est synonyme d'un pneumatique qui s'agrippe encore mieux à la route.

- 5 L'invention trouvera une application fort avantageuse dans les pneumatiques équipant des véhicules tels que moto, voiture de tourisme, camionnettes ou Poids-lourd, en particulier dans les pneumatiques à adhérence élevée du type "neige" ou "glace" (encore appelés pneumatiques "hiver") qui, en raison d'une bande de roulement volontairement assouplie, pouvaient présenter jusqu'ici des qualités de comportement routier, sur sol sec, jugées parfois
- 10 insuffisantes.

- Le compromis de propriétés nouveau ainsi obtenu, nettement décalé par rapport aux acquis de l'art antérieur, peut être par ailleurs obtenu tout en maintenant les performances de résistance au roulement et de résistance à l'usure aux niveaux élevés que l'on est en droit d'attendre
- 15 aujourd'hui de compositions de caoutchouc à base de charges inorganiques renforçantes telles que des silices hautement dispersibles, capables de remplacer les noirs de carbone conventionnels de grade pneumatique.



Tableau 1

Composition N° :	C-1	C-2	C-3	C-4
SBR (1)	70	70	70	70
BR (2)	30	30	30	30
noir de carbone (3)	70	70	6	6
silice (4)	-	-	80	80
agent de couplage (5)	-	-	6.4	6.4
accepteur de méthylène (6)	-	6	-	6
huile (7)	20	20	39	39
DPG (8)	-	-	2.1	2.1
ZnO	2.5	2.5	2.5	2.5
acide stéarique	2	2	2	2
antioxydant (9)	1.9	1.9	1.9	1.9
donneur de méthylène (10)	-	2	-	2
soufre	1.5	1.5	1.5	1.5
accélérateur (11)	1.5	1.5	1.5	1.5

- (1) SBR (exprimé en SBR sec) étendu avec 37,5% en poids (26,25 pce) d'huile (soit au total 96,25 pce de SBR étendu); 26,5% de styrène, 59,5% de motifs polybutadiène 1-2 et 23% de motifs polybutadiène 1-4 trans ( $T_g = -29^{\circ}\text{C}$ );
- (2) BR avec 4,3% de 1-2 ; 2,7% de trans ; 93% de cis 1-4 ( $T_g = -106^{\circ}\text{C}$ );
- (3) noir de carbone N234;
- (4) silice "Zeosil 1165MP" de la société Rhodia, type "HD"  
(BET et CTAB : environ 160 m<sup>2</sup>/g);
- (5) agent de couplage TESPT ("Si69" de la société Degussa);
- (6) résine novolaque formophénol ("Peracit 4536K" de la société Perstorp);
- (7) huile aromatique totale (y compris huile d'extension du SBR);
- (8) diphénylguanidine (Perkacit DPG de la société Flexsys);
- (9) N-1,3-diméthylbutyl-N-phénylparaphénylènediamine (Santoflex 6-PPD de la société Flexsys);
- (10) HMT (société Degussa);
- (11) N-cyclohexyl-2-benzothiazyl-sulfénamide (Santocure CBS de la société Flexsys).

**Tableau 2**

Composition N° :	C-1	C-2	C-3	C-4
<i><u>Propriétés avant cuisson:</u></i>				
Mooney (UM)	100	105	75	70
T5 (min)	15	10	19	13
<i><u>Propriétés après cuisson:</u></i>				
M10 (MPa)	5.5	11.8	6.0	12.0
M100 (MPa)	1.85	2.3	1.9	2.2
M300 (MPa)	2.2	2.0	2.15	1.6
Shore A	65	79	66	80
$\Delta G^*$	10	17	6.8	10
$\tan(\delta)_{\max}$	0.38	0.43	0.32	0.39
M10 <sub>Ac</sub>	4.4	9.1	4.8	7.2
Contrainte rupture (MPa)	20	19	19	15
Allongement rupture (%)	590	550	540	620

**Tableau 3**

Pneumatiques :	P-1	P-2	P-3	P-4
Dureté Shore A initiale:	67	79	67	80
(évolution en u.r.)	(100)	(118)	(100)	(119)
Poussée de dérive (u.r.):	100	130	100	130
Freinage sur sol humide (u.r.):	100	80	100	108
Performance en circuit humide et virageux (u.r.):				
- temps de parcours:	100	107	100	97
- note de comportement:	100	75	100	110
Dureté Shore A après un "rodage standard":	67	78	66	70
(évolution en u.r.)	(100)	(116)	(99)	(106)

Tableau 4

Composition N° :	C-5	C-6	C-7	C-8	C-9
SBR (1)	60	60	60	60	60
BR (2)	40	40	40	40	40
noir de carbone (3)	6	6	6	6	6
silice (4)	80	80	80	80	80
agent de couplage (5)	6.4	6.4	6.4	6.4	6.4
accepteur de méthylène (6)	-	6	6	6	6
huile (7)	39	39	39	39	39
DPG (8)	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
ZnO	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
acide stéarique	2	2	2	2	2
antioxydant (9)	1.9	1.9	1.9	1.9	1.9
donneur de méthylène (10)	-	2	2	2	2
soufre	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1
accélérateur (11)	2	2	2	2	2

(1) à (5) : idem tableau 1;

(6) : résines novolaques :

- C-6 : idem tableau 1;

- C-7 : alkylphénol modifiée (XR14545C de la société Ceca);

- C-8 : modifiée tallol ("tall oil") (XR146212D de la société Ceca);

- C-9 : formophénol catalyse ortho (XR4364 de la société Ceca);

(7) à (11) : idem tableau 1.

Tableau 5

Composition N° :	C-5	C-6	C-7	C-8	C-9
<i><u>Propriétés avant cuisson:</u></i>					
Mooney (UM)	93	81	74	76	79
T5 (min)	18	12	10	13	11
<i><u>Propriétés après cuisson:</u></i>					
M10 (MPa)	6.3	12.4	13.7	12.0	11.6
M100 (MPa)	1.8	2.1	2.1	2.1	2.1
M300 (MPa)	2.0	1.8	1.8	1.85	1.85
Shore A	67	78	79.5	77	77
$\Delta G^*$	6.1	12.4	11.8	12.7	12.0
$\tan(\delta)_{\max}$	0.32	0.37	0.38	0.39	0.38
M10 <sub>Ac</sub>	4.9	7.5	8.2	7.1	7.1
Contrainte rupture (MPa)	21	18	19	18	17
Allongement rupture (%)	595	610	630	575	560

Tableau 6

Composition N° :	C-10	C-11	C-12	C-13	C-14
SBR (1)	70	70	70	70	70
BR (2)	30	30	30	30	30
noir de carbone (3)	6	6	6	6	6
silice (4)	80	80	80	80	80
agent de couplage (5)	6.4	6.4	6.4	6.4	6.4
accepteur de méthylène (6)	-	5	5	5	1.5
accepteur de méthylène (6bis)	-	-	-	-	2.5
huile (7)	33	33	33	33	33
DPG (8)	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
ZnO	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
acide stéarique	2	2	2	2	2
antioxydant (9)	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4
donneur de méthylène (10)	-	-	-	1.5	0.75
donneur de méthylène (12)	-	-	1.5	-	1.5
soufre	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
accélérateur (11)	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5

- (1) à (6) idem tableau 1;  
 (6 bis) diphenynolpropane ("Bisphénol A" de la société Bayer);  
 (7) à (11) idem tableau 1;  
 (12) H3M ("Additol VXT 3923" de Vianova resins).

Tableau 7

Composition N° :	C-10	C-11	C-12	C-13	C-14
<i>Propriétés avant cuisson:</i>					
Mooney (UM)	90	91	84	85	78
T5 (min)	17	11	14	14	14
<i>Propriétés après cuisson:</i>					
M10 (MPa)	6.3	9	12	11.2	11
M100 (MPa)	1.9	2.0	2.5	2	2.2
M300 (MPa)	2.1	2.0	2.3	1.7	2.1
Shore A	68	72	78.5	78	77
$\Delta G^*$	6.8	11	15	12.4	12.9
$\tan(\delta)_{\max}$	0.34	0.41	0.40	0.37	0.40
M10 <sub>Ac</sub>	5.0	6.6	7.3	6.9	6.7
Contrainte rupture (MPa)	19	20	18	17	18
Allongement rupture (%)	540	585	510	600	550

Tableau 8

Composition N° :	C-15	C-16
SBR (1)	70	70
BR (2)	30	30
noir de carbone (3)	6	6
silice (4)	70	70
agent de couplage (5)	5.6	5.6
accepteur de méthylène (6)	4	4
huile (7)	25	25
DTPZn (10)	-	0.75
DPG (8)	1.3	1.3
ZnO	2.5	2.5
acide stéarique	2	2
antioxydant (9)	1.9	1.9
donneur de méthylène (12)	1	1
soufre	1.5	1.5
accélérateur (11)	1.5	1.5

- (1) à (9) idem tableau 1;  
 (10) Rhenocure TP/G de la société Rhein-Chemie (50% en poids de DTPZn sur support élastomérique - soit ici 1.5 pce de Rhenocure TP/G);  
 (11)-(12) idem tableau 5.

Tableau 9

Composition N° :	C-15	C-16
<u>Propriétés avant cuisson:</u>		
Mooney (UM)	88	88
T5 (min)	16	10
<u>Propriétés après cuisson:</u>		
M10 (MPa)	9.2	9
M100 (MPa)	2.1	2.5
M300 (MPa)	2.1	2.9
Shore A	74	74.5
$\Delta G^*$	10	8
$\tan(\delta)_{\max}$	0.35	0.32
M10 <sub>Ag</sub>	5.7	5.6
Contrainte rupture (MPa)	19	17
Allongement rupture (%)	585	485

**Tableau 10**

Composition N° :	C-17	C-18	C-19	C-20	C-21
SBR (1)	70	70	70	70	70
BR (2)	30	30	30	30	30
noir de carbone (3)	6	6	6	6	6
silice (4)	80	80	80	80	80
agent de couplage (5)	6.4	6.4	6.4	6.4	6.4
accepteur de méthylène (6)	-	5	4	3	2
huile (7)	33	33	33	33	33
DPG (8)	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
ZnO	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
acide stéarique	2	2	2	2	2
antioxydant (9)	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4
donneur de méthylène (10)	-	3	2.4	1.8	1.2
soufre	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1
accélérateur (11)	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0

(1) à (11) idem tableau 1.

**Tableau 11**

Composition N°:	C-17	C-18	C-19	C-20	C-21
M10 (MPa)	5.6	11.3	9.9	8.6	7.8
Shore A	70	82	79	77	74
Pneumatique N°:	P-17	P-18	P-19	P-20	P-21
Poussée de dérive (u.r.)	100	122	116	111	109
Performance en circuit humide et virageux (u.r.) :					
- temps de parcours :	100	98.5	99.2	98.4	99.5
- note de comportement :	100	115	115	115	105

**Tableau 12**

Composition N°:	C-22	C-23
SBR (1)	55	55
SBR (2)	45	45
noir de carbone (3)	6	6
silice (4)	82	82
agent de couplage (5)	6.6	6.6
accepteur de méthylène (6)	-	1.5
accepteur de méthylène (6bis)	-	2.5
huile (7)	41.5	41.5
DPG (8)	1.5	1.5
ZnO	2.5	2.5
acide stéarique	2	2
antioxydant (9)	1.9	1.9
donneur de méthylène (10)	-	0.75
donneur de méthylène (12)	-	1.5
soufre	1.4	1.4
accélérateur (11)	1.5	1.5

- (1) SBR (exprimé en SBR sec) étendu avec 37,5 % (20,6 pce) d'huile (soit au total 75,6 pce de SBR étendu); 27% de styrène, 27% de motifs polybutadiène 1-2 et 78% de motifs polybutadiène 1-4 trans ( $T_g = -50^\circ\text{C}$ );
- (2) SBR (exprimé en SBR sec) étendu avec 37,5 % (16,9 pce) d'huile (soit au total 61,9 pce de SBR étendu); 40% de styrène, 25% de motifs polybutadiène 1-2 et 48% de motifs polybutadiène 1-4 trans ( $T_g = -30^\circ\text{C}$ );
- (3) à (12) idem tableau 6.

**Tableau 13**

Composition N°:	C-22	C-23
Shore A	72	82
(évolution en u.r.)	(100)	(119)
Pneumatique N°:	P-22	P-23
Poussée de dérive (u.r.):	100	125
Performance en circuit humide et virageux (u.r.):		
- temps de parcours:	100	96
- note de comportement:	100	115

**Tableau 14**

Composition N°:	C-24	C-25
SBR (1)	70	70
BR (2)	30	30
noir de carbone (3)	6	6
silice (4)	80	80
agent de couplage (5)	4.8	4.8
accepteur de méthylène (6)	-	5
huile (7)	33	33
DPG (8)	1.1	1.1
ZnO	2.5	2.5
acide stéarique	2	2
antioxydant (9)	1.9	1.9
donneur de méthylène (10)	-	3
soufre	1.1	1.1
accélérateur (11)	2	2

- (4) silice "Zeosil 1115MP" de la société Rhodia, type "HD"  
 (BET et CTAB : environ 110 m<sup>2</sup>/g);  
 (1) à (3) et (5) à (11): idem tableau 1.

**Tableau 15**

Composition N°:	C-24	C-25
Mooney (UM)	71	64
M10 (MPa)	5.5	10.9
M100 (MPa)	1.8	1.9
Pneumatique N°:	P-22	P-23
Poussée de dérive (u.r.):	100	115
Performance en circuit humide et virageux (u.r.):		
- temps de parcours:	100	97
- note de comportement:	100	110



REVENDICATIONS

1. Bande de roulement de pneumatique formée, au moins en partie, d'une composition de caoutchouc à base d'au moins (pce : parties en poids pour cent d'élastomère):
- (i) un élastomère diénique
  - (ii) plus de 50 pce d'une charge inorganique à titre de charge renforçante;
  - (iii) entre 2 et 15 pce d'un agent de couplage (charge inorganique/élastomère diénique);
  - (iv) entre 1 et 10 pce d'un accepteur de méthylène, et
  - (v) entre 0,5 et 5 pce d'un donneur de méthylène.
2. Bande de roulement selon la revendication 1, l'élastomère diénique étant choisi dans le groupe constitué par les polybutadiènes, les polyisoprènes synthétiques, le caoutchouc naturel, les copolymères de butadiène, les copolymères d'isoprène et les mélanges de ces élastomères.
3. Bande de roulement selon la revendication 2, les copolymères étant choisis dans le groupe constitué par les copolymères de butadiène-styrène, les copolymères de butadiène-isoprène, les copolymères d'isoprène-styrène, les copolymères de butadiène-styrène-isoprène, et les mélanges de ces copolymères.
4. Bande de roulement selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, la charge inorganique renforçante étant une charge siliceuse ou alumineuse.
5. Bande de roulement selon la revendication 4, la charge inorganique renforçante étant de la silice.
6. Bande de roulement selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, la quantité de charge inorganique renforçante étant comprise entre 60 et 100 pce.
7. Bande de roulement selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, l'agent de couplage (charge inorganique/élastomère diénique) étant un organosilane ou un polyorganosiloxane.
8. Bande de roulement selon la revendication 7, l'agent de couplage étant un alkoxy silane polysulfuré.
9. Bande de roulement selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, la quantité d'accepteur de méthylène étant comprise entre 2 et 8 pce.
10. Bande de roulement selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, la quantité de donneur de méthylène étant comprise entre 0,5 et 3,5 pce.

11. Bande de roulement selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, l'accepteur de méthylène étant choisi dans le groupe constitué par les résines phénoliques.

12. Bande de roulement selon la revendication 11, l'accepteur de méthylène étant une résine phénolique novolaque.

13. Bande de roulement selon l'une quelconque des revendications 1 à 12, le donneur de méthylène étant choisi dans le groupe constitué par l'hexaméthylènetétramine (HMT), l'hexaméthoxyméthylmélamine (H3M), l'hexaéthoxyméthylmélamine, les polymères de para-formaldéhyde, les dérivés N-méthylol de la mélamine, et les mélanges de ces composés.

14. Bande de roulement selon la revendication 13, le donneur de méthylène étant choisi parmi HMT, H3M, et les mélanges de ces composés.

15. Bande de roulement selon l'une quelconque des revendications 1 à 14, la quantité d'accepteur de méthylène représentant entre 2% et 15% en poids par rapport au poids de charge inorganique renforçante.

16. Bande de roulement selon l'une quelconque des revendications 1 à 15, la quantité de donneur de méthylène représentant entre 10% et 80% en poids par rapport au poids d'accepteur de méthylène.

17. Bande de roulement selon l'une quelconque des revendications 2 à 16, l'élastomère diénique étant un copolymère de butadiène-styrène (SBR).

18. Bande de roulement selon la revendication 17, l'élastomère SBR ayant une teneur en styrène comprise entre 20% et 30% en poids, une teneur en liaisons vinyliques de la partie butadiénique comprise entre 15% et 65%, une teneur en liaisons trans-1,4 comprise entre 20% et 75% et une température de transition vitreuse comprise entre -20°C et -55°C.

19. Bande de roulement selon l'une quelconque des revendications 17 ou 18, le SBR étant un SBR préparé en solution.

20. Bande de roulement selon l'une quelconque des revendications 17 à 19, le SBR étant utilisé en mélange avec un polybutadiène.

21. Bande de roulement selon la revendication 20, le polybutadiène possédant plus de 90% de liaisons cis-1,4.

22. Bande de roulement selon l'une quelconque des revendications 1 à 21, la charge inorganique renforçante représentant plus de 80% de la charge renforçante totale.

23. Bande de roulement selon l'une quelconque des revendications 1 à 22, la charge inorganique renforçante étant utilisée en mélange avec du noir de carbone.

24. Bande de roulement selon la revendication 23, le noir de carbone étant présent à un taux compris entre 2 et 15 pce.

25. Bande de roulement selon la revendication 24, le noir de carbone étant présent à un taux compris entre 4 et 12 pce.

26. Bande de roulement selon l'une quelconque des revendications 8 à 24, l'agent de couplage étant choisi parmi les polysulfures de bis-alkoxyl(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)silylalkyle(C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>).

27. Bande de roulement selon la revendication 26, l'agent de couplage étant un polysulfure de bis-alkoxyl(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)silylpropyle.

28. Bande de roulement selon la revendication 27, l'agent de couplage étant le disulfure ou le tétrasulfure de bis 3-triéthoxysilylpropyle.

29. Bande de roulement selon l'une quelconque des revendications 1 à 28, caractérisée en ce qu'elle comporte une structure du type "cap-base" constituée de deux compositions de caoutchouc différentes radialement superposées, la composition de caoutchouc comportant l'accepteur et le donneur de méthylène formant la partie radialement interne de cette bande de roulement.

30. Bande de roulement selon l'une quelconque des revendications 1 à 28, caractérisée en ce qu'elle comporte une structure du type "cap-base" constituée de deux compositions de caoutchouc différentes radialement superposées, la composition de caoutchouc comportant l'accepteur et le donneur de méthylène formant la partie radialement externe de cette bande de roulement.

31. Bande de roulement selon l'une quelconque des revendications 1 à 30, caractérisée en ce qu'elle se trouve à l'état vulcanisé.

32. Procédé pour préparer une bande de roulement de pneumatique vulcanisable au soufre, apte à présenter, après un rodage mécanique du pneumatique auquel elle est destinée, un gradient de rigidité radialement croissant de la surface vers l'intérieur de la bande de roulement, caractérisé en ce qu'il comporte suivantes:

- incorporer à un élastomère diénique, dans un mélangeur :
  - plus de 50 pce d'une charge inorganique à titre de charge renforçante;
  - entre 2 et 15 pce d'un agent de couplage (charge inorganique/élastomère diénique) assurant la liaison entre la charge inorganique renforçante et l'élastomère diénique;
  - entre 1 et 10 pce d'un accepteur de méthylène,
- en malaxant thermomécaniquement le tout, en une ou plusieurs fois, jusqu'à atteindre une température maximale comprise entre 130°C et 200°C;
- refroidir l'ensemble à une température inférieure à 100°C;
- incorporer ensuite:
  - entre 0,5 et 5 pce d'un donneur de méthylène,

- 43 -

- un système de vulcanisation;
- malaxer le tout jusqu'à une température maximale inférieure à 120°C;
- extruder ou calandrer la composition de caoutchouc ainsi obtenue, sous la forme d'une bande de roulement de pneumatique.

5

33. Utilisation d'une bande de roulement conforme à l'une quelconque des revendications 1 à 31, pour la fabrication ou le rechapage de pneumatiques destinés à des véhicules automobiles choisis parmi les véhicules de tourisme, les véhicules 4x4, motos, camionnettes et véhicules Poids-lourd.

10

34. Pneumatique à l'état cru comportant une bande de roulement conforme à l'une quelconque des revendications 1 à 30.

15

35. Pneumatique selon la revendication 34, destiné à un véhicule choisi parmi les véhicules de tourisme, les véhicules 4x4, motos, camionnettes et véhicules Poids-lourd.

36. Pneumatique selon les revendications 34 ou 35, consistant en un pneumatique pour véhicule tourisme.

20

37. Pneumatique selon les revendications 35 ou 36, caractérisé en ce qu'il s'agit d'un pneumatique "hiver" destiné aux routes enneigées ou verglacées.

38. Pneumatique à l'état cuit comportant une bande de roulement conforme à la revendication 31.

25

**1/1****Figure**